

**Átmenetifémeket tartalmazó mezopórusos
szilikátok fizikai-kémiai és katalitikus
tulajdonságai**

Ph. D. értekezés

Szegedi Ágnes

**MTA Kémiai Kutatóközpont
Felületkémiai és Katalízis Intézet
Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya**

**Budapest
2004**



Témavezetők:
Pálné Dr. Borbély Gabriella
Dr. Kiricsi Imre

Tartalom

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi előzmények	4
2.1 A zeolitoktól a mezopórusos anyagokig	4
2.1.1 Szűkebb pórusméret eloszlással rendelkező amorf aluminoszilikátok	5
2.2 Az MCM-41, az M41S család egyéb tagjai és tulajdonságaik	7
2.2.1 Az MCM-41 és más szilikát polimorfok szintézise	10
2.2.2 Az MCM-41 keletkezésének mechanizmusa	12
2.2.3 Különböző morfológiájú MCM-41 anyagok előállítása, tulajdonságai	16
2.3 Mezopórusos anyagok izomorf szubsztitúciója	19
2.3.1 Alumíniumot tartalmazó MCM-41	19
2.3.2 Három és kétértékű átmeneti fém-ionokat tartalmazó MCM-41 anyagok	20
2.3.2.1 Vassal szubsztituált MCM-41 anyagok jellemzői	20
2.3.2.2 Réz valamint kobalt tartalmú MCM-41 katalizátorok jellemzői	24
3. Célkitűzések	28
4. Kísérleti rész	30
4.1 Felhasznált anyagok	30
4.2 Szintézismódszerek	31
4.2.1 Fe-MCM-41 minták szintézise (1. módszer)	31
4.2.2 Cu- és Co-MCM-41 minták szintézise (1. módszer)	31
4.2.3 Si- és Al-MCM-41 minták előállítása (2. módszer)	32
4.2.4 Fe-MCM-41 minták szintézise (2. módszer)	32
4.2.5 Cu- és Co-MCM-41 minták előállítása (2. módszer)	33
4.2.6 A templát eltávolítás módszere	33
4.3 Vizsgálati módszerek	33
4.3.1 A kémiai összetétel meghatározása	33
4.3.2 Röntgen pordiffraktometria	34
4.3.3 A fajlagos felület és a pórusméret eloszlás meghatározása	34
4.3.4 Transzmissziós elektron mikroszkópia és pásztázó elektron mikroszkópia	35
4.3.5 Infravörös spektroszkópia	35
4.3.6 Hőmérséklet programozott redukciós vizsgálatok	36
4.3.7 Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok	36
4.3.8 A katalitikus aktivitás vizsgálata	36

5. Eredmények és értékelésük.....	38
5.1 Az MCM-41 készítmények kémiai összetétele	38
5.2 A Fe-, Cu- és Co-MCM-41 minták szerkezeti tulajdonságai és morfológiája	39
5.3 Az Al-, Fe-, Cu- és Co-MCM-41 minták savassága	50
5.4 Az átmenetifém-tartalmú MCM-41 minták redoxi sajátosságai	55
5.4.1 A Fe-MCM-41 minták redoxi tulajdonságai	55
5.4.2 A Cu-MCM-41 minták redoxi jellemzői	61
5.4.3 A kobalt tartalmú MCM-41 minták redoxi tulajdonságai	67
5.5 Az Fe-MCM-41 mintákban kialakuló vas specieszek Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata	70
5.6 Az MCM-41 minták katalitikus tulajdonságai	79
5.6.1 A toluol alkilálása benzil-kloriddal.....	79
5.6.2 A szén-monoxid oxidációja	83
6. Összefoglalás	89
7. Summary	94

1. Bevezetés

A kémia eredményei mindennapi életünk szerves és nélkülözhetetlen részévé váltak, még ha napjainkra gyengült is a tudomány és a kémia mindenhatóságába vetett hit. A bioszféra szennyezőanyagokkal való túlterhelése, az ökológiai egyensúly megbomlása, a meg nem újuló energiaforrások pazarló használata és néhány súlyos ipari baleset nyújtanak alapot ehhez a vélekedéshez. Azonban a kémia tudománya lehet az, amely a fenntartható fejlődés érdekében új anyagok, új, gazdaságos, környezetbarát ipari eljárások kidolgozásával, a kibocsátott szennyezőanyagok ártalmatlanná tételével képes lehet megoldani is ezeket a gondokat.

Különösen jelentős fejlődés tapasztalható az utóbbi évtizedekben az ioncserélőként, adszorbensként illetve a heterogén katalízis területén széles körben elterjedt környezetbarát zeolitok alkalmazásában. Ezeknek az anyagoknak számos, a katalízisben értékesnek bizonyuló tulajdonságuk van, - mint pl. nagy adszorpciós kapacitás, megfelelően erős és szabályozható savasság, termális és hidrotermális stabilitás - azonban alkalmazásuknak határt szab korlátozott pórusméret-tartományuk (0,5-1,2 nm), amely csak kisebb molekulák adszorpcióját és katalitikus átalakítását teszi lehetővé.

A M41S jelű anyagcsalád kilencvenes évek elején történő felfedezésével a pórusméret-tartománynak a zeolitokénál nagyobb pórusátmérők felé történő kiterjesztése vált lehetővé. Az anyagcsalád legtöbbet vizsgált tagja az MCM-41, amelyben szabályos hexagonális elrendeződésű, 3-4 nm átmérőjű pórusok vannak, ugyanakkor a szerkezetét alkotó pórusfal amorf szilikátnak tekinthető. Ez abból a szempontból előnyös, hogy a falak nem tökéletes kristályossága miatt a pórusméret és a beépíthető heteroatomok minősége és mennyisége is tág határok között változtatható. A kezdeti kutatások arra irányultak, hogy alumínium beépítésével tegyék az MCM-41-et, a zeolitokhoz hasonlóan, savkatalizált reakciók alkalmas katalizátorává. A kezdetben ígéretesnek tűnő anyag azonban csalódást okozott, mivel sáverőssége gyengébbnek bizonyult a zeolitokénál. A gyengébben savas centrumokat igénylő reakciókban, a nagyobb, de „érzékenyebb” molekulák szelektív átalakításában viszont az Al-MCM-41 ígéretes katalizátor lehet. A savas mellett az átmenetifém-ionok beépítésével, redoxi tulajdonságokkal rendelkező katalizátorok kialakítására irányuló kutatások ígéretes alanya az MCM-41, illetve az utóbbi pár évben kifejlesztett még nagyobb átmérőjű szabályos pórusokkal rendelkező más anyagok, mint például az SBA-15.

2. Irodalmi előzmények

2.1 A zeolitoktól a mezopórusos anyagokig

A zeolitok széles körben elterjedt ipari katalizátorok, melyek meghatározó szerepre tettek szert a petrolkémia iparban. A szerves szintézisekben a zeolit katalizátorokat olyan molekulák átalakításaira használják, melyek kinetikai átmérője kisebb, mint 1 nm. A zeolitok a IUPAC nomenklatúra szerint a mikropórusos szilárd anyagok csoportjába tartoznak, mivel pórusaik átmérője kisebb, mint 2 nm. Ugyanezen csoportosítás szerint a 2-50 nm közötti pórusátmérővel rendelkező anyagokat mezopórusosnak, az 50 nm-nél nagyobb pórusokat tartalmazó anyagokat pedig makropórusosnak nevezzük. A mezopórusos zeolitok iránti igény (pl. lepárlói fenéktermék feldolgozás, nagy molekulák szintézise és elválasztása, nanorészecskék rögzítése a zeolit mátrixban, optikai és elektronikai alkalmazások) a hetvenes évek óta töretlen.

Az áttörést az 1982-ben előállított alumínium-foszfát alapú ALPO-8 nevű zeolit jelentette, mely 0,8 nm átmérőjű 14 tagú gyűrűket tartalmazó csatornákat tartalmaz. Ennek az előállításáig a legnagyobb pórusátmérőjű zeolit az Y zeolit volt, melyben 12 tagú gyűrűk találhatók, 0,72 nm átmérővel. A pórusméret növelésénél kezdetben azt a stratégiát követték, hogy különleges, a zeolitképződést irányító adalékanyagok, ún. templát molekulák alkalmazásával remélték a tágabb gyűrűk kialakulását. Az alumínium/gallium-foszfát alapú kristályrácsoknál a nagyobb térkitöltésű templátok alkalmazása hasznosnak bizonyult, míg az alumino-szilikát alapú anyagok körében kevesebb sikerrel járt. Egyedül az UTD-1 nevű, 14 tagú gyűrűket tartalmazó zeolit tarthat érdeklődésre számot. Ez utóbbi elég stabilis szerkezetű és megfelelően savas karakterű. A szintézis során templátként használt kobalt-komplex elbontása után a kobalt eltávolítása csak egy újabb savas kioldással valósítható meg, ezért gyakorlati alkalmazása ennek a zeolitnak is kérdéses. Az eddig ismert nagypórusú zeolitok jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.

A nagyobb pórusok létrehozásának egy másik lehetséges módja a zeolitok utólagos kezelése (pl. dezaluminálás gőzöléssel), ami egyben sok hibahely keletkezéséhez vezet a szilikátrácsban. A hibahely képződés a kristályszerkezet rendezettségének csökkenését jelenti. Ekkor nagyobb mezopórusos üregek, csatornák alakulnak ki, miáltal a nagyobb reaktáns molekulák jobban hozzáférhetnek a katalitikusan aktív helyekhez. Bár Corma [1] szerint a mezopórusokat is tartalmazó, gőzöléssel ultrastabilizált Y aktívabb vákuum

gázolajok krakkolásában, mint a más eljárással dezaluminált (pl. SiCl_4 -os kezelés), azonban ezek az anyagok inkább az alacsonyabb reakcióhőmérsékletet és kevésbé szigorú regenerálási körülményeket igénylő reakciókban (pl. zsírsavak észterezése alkoholokkal) használhatók, mivel a mezopórusos szerkezet csak ilyen körülmények között őrizhető meg kontrollálható módon, további károsodás nélkül.

1. táblázat Néhány nagypórusú és ultranagy-pórusú zeolit jellemzői

Anyagfajta	Gyűrű méret	Alkalmazott templát	Rácsalkotó kationok	Csatorna átmérő
X/Y zeolit (FAU)	12 tagú	-	Al, Si	0,74 nm, 1,2 nm üreg
ALPO-8 (AET)	14	n-dipropil-amin	Al, P	0,79 x 0,87 nm
VPI-5 (VFI)	18	Tetrabutyl-ammónium-hidroxid/ n-dipropil-amin	Al, P	1,27 nm
Cloverite (CLO)	20	kinuklidin	Ga, P	1,3 nm, 3 nm üreg
JDF-20	20	triethyl-amin	Al, P	6,2 x 14,5 nm
UTD-1	14	Glikol /[(Cp) ₂ Co] OH	Si, Al	0,81 x 0,82 nm

2.1.1 Szűkebb pórusméret eloszlással rendelkező amorf aluminoszilikátok

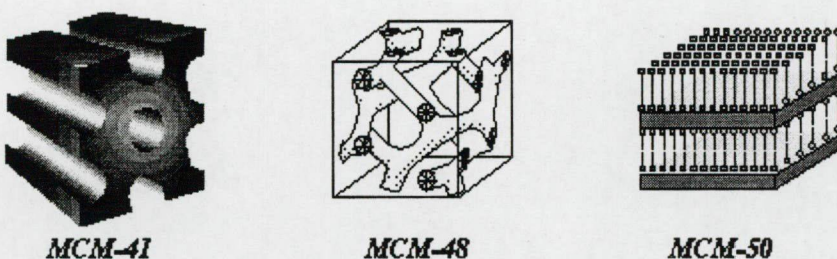
Az amorf aluminoszilikátok széles körben elterjedt katalizátorok voltak a hatvanas évekig. Elsősorban a petrokémiai iparban használták őket katalitikus krakk reakciókban. Kémiai tulajdonságaik hasonlóak a zeolitokéhoz, azonban pórusméret eloszlásuk szélesebb. Szerves szilán vegyületek hidrolízisével állították elő őket alumínium sók jelenlétében, melyet öregítési lépés követett kálium-ionok jelenlétében [2]. Már a hetvenes évek végén Manton és munkatársai [3], majd a 1990-ben Corma és munkatársai [4] felvetették, hogy az amorf aluminoszilikátok pórusmérete is szabályozható lenne, ha tetraalkil-ammónium kationok jelenlétében szintetizálnák őket. Az alkilánc hosszának változtatásával a pórusok átmérője szabályozható válik, valamint a templát molekulák jelenléte az alumínium-ionok tetraéderes beépülését, az Al-Al szeparációt is elősegítheti. Vizsgálataik azt mutatták, hogy így módon formáját és méretét tekintve eléggé egységes, a mezopórusok mérettartományba eső üregeket kaptak, és az anyag fajlagos felülete is 500 m²/g értékre növekedett. Az eljárás magas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ arányú anyagok előállítására is

alkalmasnak bizonyult, az Al ionok nagy része 550°C-os izzítás után tetraéderes környezetben a vázban foglalt helyet és az anyag Brönsted-savas centrumokat is tartalmazott. A kapott minták aktívabbak és szelektívebbek voltak gázolajok krakkolásában, mint a hagyományos aluminoszilikátok, azonban 750°C-on 100 %-osan telített vízgőzzel végzett regenerálást követően ezek a pozitív tulajdonságok gyorsan megszűntek, az anyag textúrája nem bizonyultak elég stabilisnak.

A kilencvenes évek közepén ZSM-5 prekursorából szintetizáltak amorf alkálszilikátokat tetrapropil-ammonium-ionok jelenlétében, Na-ionoktól mentes közegben [5]. Az eljárással nagyon szűk pórusméret eloszlású (3-5 nm), 700 m²/g fajlagos felületű, savas tulajdonságú, katalitikusan nagyon aktív és szelektív anyagot lehetett előállítani, azonban ez sem volt eléggé stabilis vízgőz jelenlétében. A katalizátorral kevésbé szigorú reakció, illetve regenerálási körülményeket követelő reakciókban, mint például az alkén-oligomerizáció, az alkán-hidroizomerizáció és hidrokrakkolás, biztató eredményeket lehetett elérni [6].

2.2 Az MCM-41, az M41S család egyéb tagjai és tulajdonságai

A szűk pórusméret-tartományba eső szabályos, rendezett pórusok rendszerével jellemezhető, mezopórusos anyagok kifejlesztése terén az M41S család tagjainak megjelenése jelentette az igazi áttörést. Ezeket az anyagokat elsőként, 1992-95 között a Mobil kutatói állították elő [7]. Az anyagcsalád három különböző szerkezeti felépítésű tagból áll (1. ábra), melyből a legnagyobb tudományos érdeklődést az MCM-41 nevű változat érdemelte ki rendkívüli tulajdonságai miatt. Pórusmérete egységes, fajlagos felülete és pórustérfogata nagy. A pórusok hexagonális szimmetriájú ($p6m$), méhsejtszerű elrendeződést mutatnak, emellett az MCM-41 termális és hidrotermális stabilitása a legtöbb gyakorlati alkalmazását tekintve megfelelő. Szintézisét önszerveződő felületaktív molekulákból kialakuló folyadékkristályos fázisok templátként történő alkalmazása teszi lehetővé.



1. ábra Az M41S anyagcsalád tagjai

A másodikként előállított tag a köbös szimmetriájú ($Ia3d$), termikusan szintén megfelelően stabilis MCM-48, amely az $[111]$ és az $[100]$ síkok irányában futó háromdimenziós csatornarendszerrel rendelkezik [8]. A következő lépést a réteges szerkezetű MCM-50 szintézise jelentette [9]. Ebben az elrendeződésben a felületaktív molekulák két rétegben, fejcsoportjukkal a szilikátrétegek felé fordulva helyezkednek el. Mivel az egyes szilikátrétegek közt nincs kapcsolat, a templát eltávolításakor a szerkezet összeomlik. Az agyagokhoz hasonlóan pillérek utólagos kialakításával a szerkezet stabilizálható, azonban a jóval bonyolultabb szintézis eljárás miatt ez az anyag mégsem jelent alternatívát az MCM-41-el szemben.

Noha az MCM-41-et zeolitszerű anyagnak vagy mezopórusos molekulaszitának is nevezik, azonban tulajdonságai jelentősen eltérnek a zeolitokétól. Leginkább rendezett, alakra és méretre egyforma pórusok rendszerével jellemezhető amorf szilícium-dioxidnak

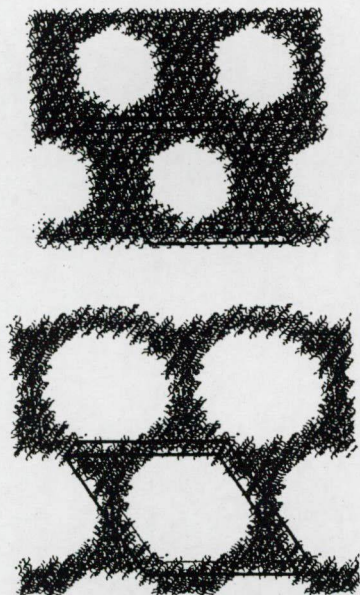
lehet tekinteni. A templátként alkalmazott hosszúszenlancú felületaktív molekulákból kialakuló micellák köré rendeződő szilikátvázban kialakuló pórusok hexagonális, méhsejtszerű elrendeződést mutatnak, a falat alkotó SiO_4 tetraéderek összekapcsolódása azonban rendezetlen, az anyag amorf szerkezetű. Röntgendiffrakciós méréseken alapuló, molekula-dinamikai számításokkal nyert információk alapján többféle modellt javasoltak az amorf falszerkezet leírására, és a falvastagság kiszámítására. Feuston és Higgins [10] szerint a pórusszerkezet hengeres és a minimális falvastagság 0,84 nm,

míg Behrens hatszögletű pórusokat javasolt [11]. Megállapították továbbá azt is, hogy a pórusméret csökkenésével a fal vastagsága növekszik.

Jentys és Vinek [12] kvarc kristályrácsból kiindulva, különböző cellaparaméterű hatszögletű pórusokkal rendelkező szerkezetet feltételezve, úgy találta, hogy a rácsstabilizációs energiát a pórusátmérő függvényében ábrázolva, annak $a_0=3,5-4,2$ nm között van minimuma és a falvastagság 0,8-1,0 nm-nél optimális (2. ábra). Stucky [13], valamint Solovyov [14] is megerősítette, hogy a hatszögletű pórusalak feltételezésével jobban modellezhetők a mért diffraktogramok jellemzői.

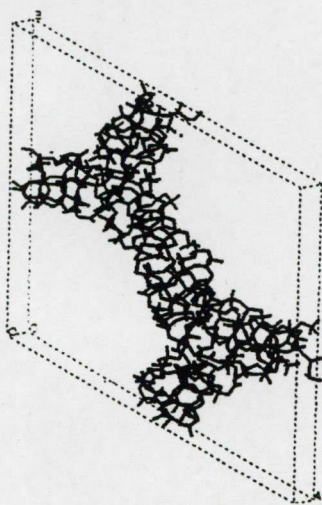
Schacht és Schüth [15] az MCM-41 szerkezetét vizsgálva a 3. ábrán látható modellt alkalmazta számításaihoz. A modellből jól látható, hogy a zeolitokkal ellentétben a tetraéderek nem periódikusan, hanem az amorf anyagokra jellemző módon, szinte statisztikus eloszlásban kapcsolódnak egymáshoz. Sok olyan szilíciumatom található a vázban, amely nem négy, hanem három (Q^3), illetve két másik szilíciumatomhoz (Q^2) kapcsolódik oxigén hidakon keresztül. Az MCM-41-ben ezáltal jelentős mennyiségű (Jentys [16] mérései szerint 0,6-0,8 mmol/g, ill. 3 OH/nm²) szerkezetet lezáró hidroxil csoport is található. Ezek egy része terminális szilanol csoportként található meg a szerkezetben, nagyobb

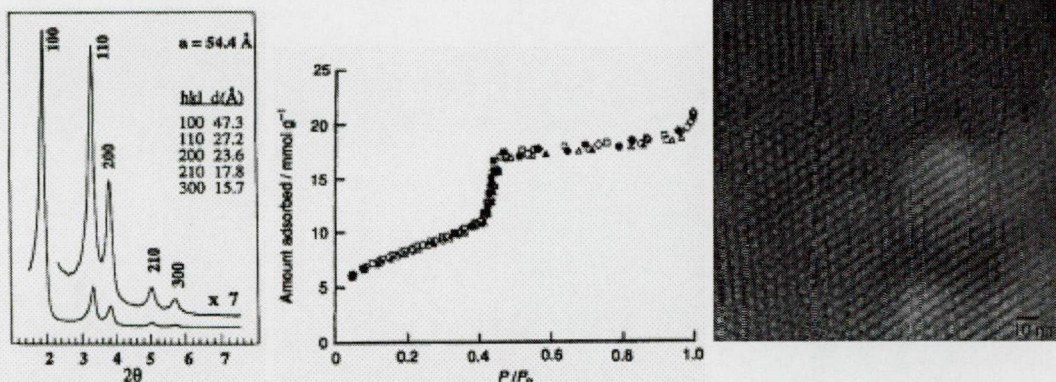
hányaduk azonban egymással hidrogén-híd kötést létesít.



2. ábra Az MCM-41 szerkezete Jentys és Vinek [12] szerint

3. ábra Az MCM-41 falszerkezete Schacht szerint [15]





a.) RTG Pordiffrakció

b.) N₂ adszorpció

c.) TEM

4. ábra Az MCM-41 tulajdonságainak jellemzésére alkalmas anyagvizsgálati módszerek

A fenti szemléletes modellek alapján is belátható, hogy heteroatomok beépülésekor jóval nagyobb változatosságban alakulhatnak ki specieszek az MCM-41 szerkezetében, mint a zeolitok estében.

Mivel az MCM-41 rendezett, egydimenziós pórusrendszerű és nagy fajlagos felületű anyag, jellemzésére a rendezettség és a pórusok méretének meghatározására alkalmas módszereket kell használni.

Az MCM-41-ben a vázat alkotó szilikátfal amorf, ezért ez az anyag jellegzetes röntgen pordiffrakciós képet mutat, melyben csak a párhuzamos szilikát csövecskék periodicitása ad kis Bragg szögeknél néhány, hexagonális szimmetriájú szerkezetként indexelhető reflexiót (4. ábra/a). A legkisebb szögértékű, [100] indexű reflexió d_{100} értékéből a cellaparaméter a következő összefüggéssel számítható: $a = 2d_{100}/3^{1/2}$. Csak röntgen-diffrakció alkalmazásával nem lehet azonban az anyag tisztaságát, minőségét jellemezni. Corma és munkatársai [1] szerint az egyetlen nagyszögű reflexióval rendelkező anyagok nem feltétlenül rosszabb rendezettségűek, mint a több reflexiót mutatók, hanem inkább kisebb krisztallit-méretűek. Szimulációs számításokkal Schüth és munkatársai [15] kimutatták, hogy nagyszámú hibahely és torzult elrendeződés mellett is legalább három reflexió jelenik meg a röntgenfelvételen, ezért, lehetőség szerint, nagyfelbontású képalkotó eljárásokkal is érdemes ellenőrizni a rendezett és rendezetlen részek mennyiségének arányát (4. ábra/c).

További hasznos információt kaphatunk a pórusszerkezetről a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén mért N₂ adszorpciós izotermából. A kapott jellegzetes N₂ adszorpciós izoterma (4. ábra/b) a IUPAC nomenklatura szerinti IV. típusba sorolható és éles kapillár-kondenzációs lépcsőt mutat a 0,3-0,5 relatív nyomás tartományban. Általában, más típusú

mezopórusos anyagokkal ellentétben, az adszorpciós-deszorpciós hiszterézis nem figyelhető meg. Az adszorpciós izotermából a pórusméret eloszlás is meghatározható. Legtöbbször a Barrett, Joyner és Halenda [17] által bevezetett számítási módszert alkalmazzák (BJH módszer). A számítási módszer szerint a pórusméretet a Kelvin egyenletből számoljuk, illetve a kapilláris párolgással kiürülő pórus falán adszorbeálva maradt rétegvastagságból. Ez a rétegvastagság függ a relatív nyomástól, és ezt az összefüggést t -függvénynek nevezik. A módszerről azonban éppen a szabályos pórusokkal rendelkező MCM-41 részletes vizsgálata során derült ki, hogy nem elég pontos, a pórusátmérőt kb. 1 nm-rel alábecsüli. Kruk, Jaroniec és Sayari [18, 19, 20] dolgozott ki olyan új t -függvényt, amely jobban egyező eredményt szolgáltat a más számításokkal (geometriai módszerek, „Nonlocal Density Functional Theory” (NDFT) számítások) kapott eredményekkel, az adszorpciós vizsgálatokat a mezopórusos anyagok egyik legfontosabb jellemzési eszközévé fejlesztve.

A röntgen pordiffrakciós és a nitrogén adszorpciós vizsgálatok mellett más módszereket (IR spektroszkópia, savasság vizsgálata piridin adszorpcióval, NMR vizsgálatok) is széles körben alkalmaznak az MCM-41 vizsgálatában.

2.2.1 Az MCM-41 és más szilikát polimorfok szintézise

A mezopórusos M41S anyagok előállításakor a folyadékkristályos fázisok templátként történő felhasználása a szintéziseljárások új megközelítési módját jelentette. Valójában itt a templát kifejezés nem egyedi molekulákat jelöl, mint a zeolitok esetében, ahol inkább szerkezetirányító szerepük van, hanem önszerveződő rendezett aggregátumokat, micellákat, melyek a kialakítandó mezopórusos üregek mintájául szolgálnak.

Az eredeti eljárás szerint lúgos közegben kationos, hosszúszerűláncú felületaktív anyagot (S^+) (pl. cetil-trimetil-ammónium-bromidot/kloridot, a továbbiakban CTAB-ot) használtak templátként, anionként pedig a negatív töltésű szilikát képződmények szolgáltak (I^-). Ezért ezt a szintézis utat (S^+I^-) szimbólummal is szokás jelölni. Az MCM-48 szintézise is hasonló módon valósítható meg a szilikát/templát arány és a reakciókörülmények változtatásával [8, 21], vagy a két ammónium fejcsoportot tartalmazó felületaktív molekulák alkalmazásával [22]. Az eredeti eljárást hamarosan számos újfajta szintézis módszer kifejlesztése követte, bebizonyítva, hogy az M41S anyagok és analógjaik előállítása a kiindulási anyagok és a reakciókörülmények tág határok közötti változtatása mellett is lehetséges [23]. A szerves és szervetlen alkotók között más kölcsönhatások is

elképzelhetőek, mint az S^+T^- út. Például anionos fejcsoportokkal rendelkező felületaktív molekula és a savas közegben pozitívan töltött vázalkotó oxidok kölcsönhatása is eredményezhet rendezett, mezopórusos szerkezeteket (ST^+). Utóbbi módszert alumínium-oxid alapú mezopórusos anyagok előállításában alkalmazták sikerrel [24].

Azonos előjelű töltéssel rendelkező szerves-szervetlen kombinációk is kialakulhatnak, ha a mezopórusos struktúra kialakításában a sztöchiometrikus mennyiségben jelen lévő ellenionok közvetítő szerepet játszanak ($S^+X^-T^+$, ahol X^- halogéneket jelent, vagy $S^-M^+T^+$, ahol M^+ alkáli fémet jelöl) [23]. Erősen savas közegben, klorid-ionok jelenlétében hexagonális mezopórusos szerkezet alakul ki, amely mivel nem teljesen azonos tulajdonságú, mint az MCM-41 az SBA-3 nevet kapta. Az SBA-1 nevű, kizárólag savas közegben előállítható, gömbszerű üregeket tartalmazó köbös szimmetriájú fázis felületi görbülete a legnagyobb (lásd 2. táblázat), felületi töltéssűrűsége pedig a legkisebb [25].

Mivel a fent említett példákban a templát és a vázalkotó oxidok között erős ionos kölcsönhatás alakul ki a szintézis során, a templát molekula eltávolítása is nehézségekbe ütközik, csak magasabb hőmérsékleten, a rács deformációja mellett valósítható meg. Ezért Tanev és Pinnavaia [26, 27] kidolgozta a semleges (S^0) vagy nem-ionos (N^0) felületaktív anyagot tartalmazó mezopórusos anyagok szintézisét. Ebben a szintézis eljárásban (S^0/N^0T^0) a templát molekulák és a szervetlen fázis között hidrogénhid kötések biztosítják a kapcsolatot, lehetővé téve a mezopórusos szerkezet képződését. Az ilyen módon előállított anyagokat HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) anyagoknak nevezik és jellemző rájuk, hogy vastagabb fallal, magasabb termikus stabilitással, kisebb kristálméretűek, mint az MCM-41.

Az M41S család felfedezésével egy időben japán kutatók teljesen más szintézis úton jutottak az MCM-41-el azonos szerkezetű anyaghoz [28, 29]. Az FSM-16-nak (Folded Sheet Mechanism) elnevezett anyagot a kanemit nevű rétegszilikát és CTAB interkalációjával hozták létre. A javasolt mechanizmus szerint a rugalmas, egyrétegű szilikát síkokat tartalmazó kanemit rétegei a felületaktív molekulák köré „hajtogatódnak”, majd a szomszédos rétegek kondenzációs reakcióban egymáshoz kötődnek. Chen és munkatársai finomították ezt a mechanizmus képet és az ún. feloldódási modellt javasolták. A modell szerint a kanemit először interkalálódik a felületaktív anyaggal, majd a reakcióközegben (vizes oldat, magas pH, 70°C hőmérséklet) a kanemit rétegek beoldódnak az oldatba. Így kialakulhatnak egyrészt a felületaktív anyagból a micellák másrészt az oldatban jelenlévő szilikát specieszekkel a szerves-szervetlen kompozit anyag. Mivel az MCM-41 szintézise után a pórusokban maradó folyadékkristályos templát fázis

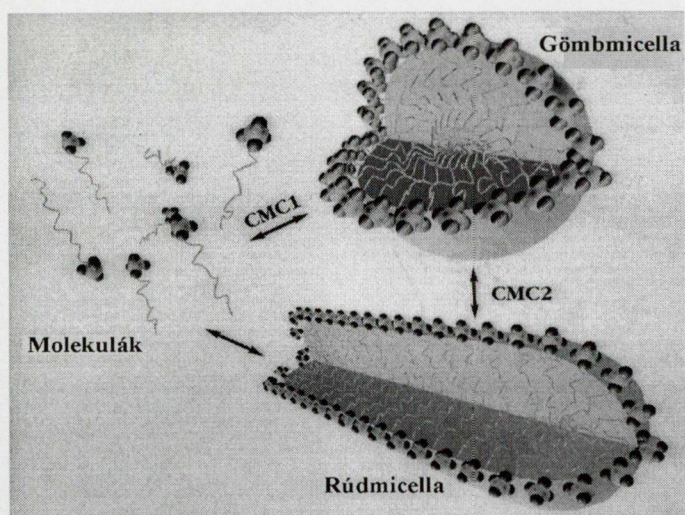
mennyisége elérheti a tömeg 50-55 %-át, ennek eltávolítása a szintézis folyamat egyik meghatározó lépése. Az előzőekben ismertetett szintézis utak alapján elmondható, hogy a templát-eltávolítás sikeressége elsősorban a templát molekula és az azt befogadó mátrix kölcsönhatásának erősségén múlik. A gyakorlatban legtöbbet alkalmazott eljárás során nitrogénben, oxigénben vagy levegőben történő lassú felfűtést ($1^{\circ}\text{C}/\text{perc}$) követően többórás, $500\text{-}550^{\circ}\text{C}$ -os hőtartással történik a szerves anyagok elégetése. Ennek során nemcsak a hosszúszenlácú kvaterner aminok Hoffmann-lebomlása és a keletkező olefinek és trimetil-amin deszorpciója, krakkolódása és oxidációja játszódik le, hanem a szilikátvázban is jelentős változások mennek végbe. A szerkezetben további kondenzáció történik, mely során a négyes és hármas koordinációban lévő szilíciumatomok aránya (Q^4/Q^3) növekszik, a cellaparaméter pedig 25%-kal is csökkenhet, ami vastagabb falat és kisebb pórusátmérőt jelent. A szilícium mellett alumíniumot vagy más átmenetifém atomot tartalmazó szerkezetekből a hőkezelés során ezek a heteroelemek a szilikátvázon kívülre kerülhetnek.

A templát molekulák enyhébb körülmények közötti, a szilikátváz kisebb szerkezetváltozásával járó eltávolítását teszi lehetővé az oldószeres extrakció, vagy az ózonos kezelés. Az előbbi eljárás során a légszáraz MCM-41 mintákat savas oldattal, alkohollal, semleges só oldattal, ammónium-acetáttal vagy ezek keverékével extrahálják. S^+T^- típusú szintézissel előállított mezopórusos anyagok esetében a templát kb. 75 %-a távolítható el ily módon, tehát egy utólagos hőkezelés még szükséges. A HMS anyagoknál a teljes templátmentesítés elérhető egyetlen lépésben.

Az ózonos kezelést Keene és munkatársai [30] alkalmazták először és az erőteljesebb oxidáló hatásának köszönhetően hosszabb idő alatt (kb. 24 óra) már szobahőmérsékleten képesek voltak a templát teljes eltávolítására. Kiricsi Imre és kutatócsoportja [31, 32, 33] vizsgálatai szerint 150°C -on már két óra is elegendő a folyamat befejezéséhez. Az így kezelt Al-MCM-41 mintákban a vázon kívül nem lehetett alumínium atomok jelenlétét kimutatni. A szerkezet tehát kevésbé sérült, mint a hagyományos hőkezelés során.

2.2.2 Az MCM-41 keletkezésének mechanizmusa

Az MCM-41 és az M41S család többi tagjának céltudatos, szabályozott előállításához, a kívánt tulajdonságú szerkezet kialakításához ezen anyagok képződési mechanizmusának ismerete lehet iránymutató. A mechanizmus feltárása a felületaktív anyagokat és szilikátokat tartalmazó oldatok tulajdonságainak tanulmányozását, mélyebb megértését teszi szükségessé. A felületaktív anyagok vizes oldatában a koncentrációviszonyoktól és a

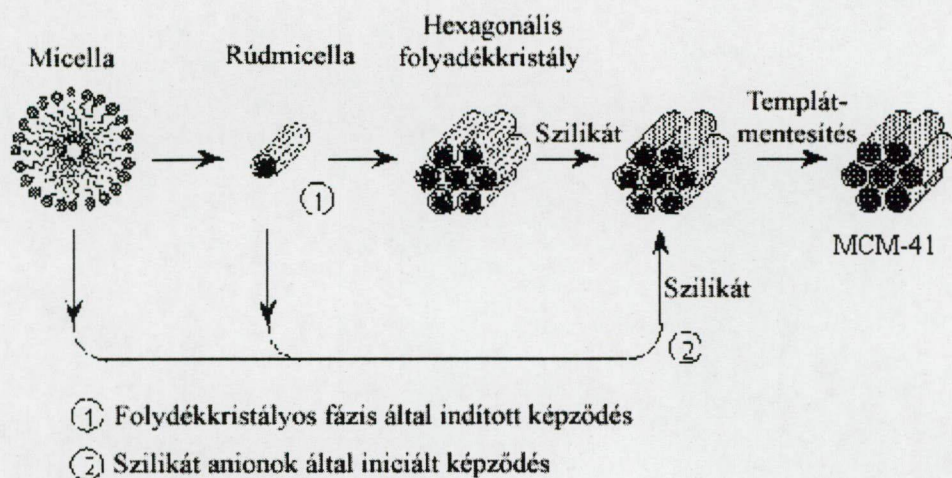


5. ábra A víz-felületaktív anyag rendszerben kialakuló mezofázisok

hőmérséklettől függően önszerveződő rendezett aggregátumok, micellák jönnek létre, melyek végül folyadékkristályos fázisokká alakulnak (5. ábra). Az MCM-41 kialakulása szempontjából két határkoncentráció különösen fontos. Az első kritikus micellaképződési koncentráció ($cmc1$) az az érték, melynél a gömb alakú micellák képződése megindul, a második pedig, amikor kialakulnak a rúdmicellák ($cmc2$). A koncentráció növekedésével a rúdmicellák szorosan illeszkedő hexagonális elrendeződésű fázissá alakulnak át, majd a párhuzamosan elhelyezkedő hengerekre merőleges réteges szerkezetet alkotnak. Néhány esetben a réteges szerkezet megjelenése előtt köbös elrendeződés is megfigyelhető, melyben a rúd alakú micellák komplex egybefonódó hálózatot alkotnak. [34]. A micellaképződést befolyásoló tényezők közé tartozik még a koncentráción kívül a hőmérséklet, az ellenion (Br^- , Cl^- , OH^-) disszociációs képessége, a fejcsoportok közötti Coulomb-erők és a szolvatációs energiák is. Fenti tényezők hatását az ún. térkitöltési tényező fejezi ki, amely a $g=V/a_0l$ kifejezéssel számolható, ahol V a molekula valódi teljes térfogata, a_0 a (szolvatált) fejcsoport tényleges felülete, l pedig a szénlánc kinetikus hossza. A különböző kialakuló fázisok g értékeit a 2. táblázat tartalmazza. g értékének növekedése egyben a micella felületi görbületének csökkenését is jelenti.

2. táblázat A térkitöltési tényező és a szerkezeti szimmetria közötti összefüggés

g	Mezofázis	Példa
1/3	Köbös ($Pm3n$)	SBA-1
1/2	Hexagonális ($p6m$)	MCM-41, SBA-3
1/2-2/3	Köbös ($Ia3d$)	MCM-48
1	Réteges	MCM-50

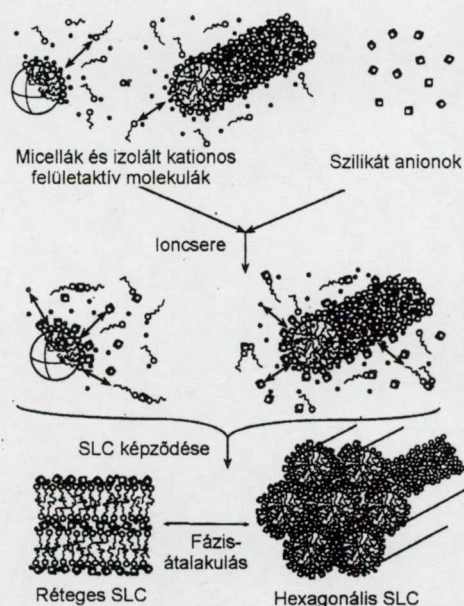


6. ábra Az MCM-41 feltételezett képződési mechanizmusa Beck [35] és munkatársai szerint

Más oldalról a folyamatban a szilikát specieszek viselkedése játszik meghatározó szerepet a vizes, illetve felületaktív anyagokat is tartalmazó oldatban. Az oldatban a szilikátforrástól és az oldat pH-jától függően különböző mértékben polimerizálódott és kondenzált, kevés, 3-10 szilíciumatomot tartalmazó szilikát-oligomerek találhatók.

A szilícium-dioxid izoelektromos pontja alatti pH-nál ($\text{pH} < 2$) az oligomer képződmények töltése pozitív ($\equiv \text{SiOH}_2^+$), míg magasabb pH értéknél a képződmények felületén negatív, ún. szilanolát ($\equiv \text{SiO}^-$) csoportok vannak jelen. Lúgos oldatokban az oligomerizáció előrehaladtával utóbbi képződmények savassága növekszik ($\text{pK}_a = 6.5$), ezért az oligomer kovasav konjugált bázisa és az ionos felületaktív anyagok negatív ellenionjai között ioncsere mehet végbe.

Beck és munkatársai már az MCM-41 szintézisével foglalkozó első publikációk egyikében [35] kísérletet tettek az MCM-41 képződési folyamatának leírására. Kétféle elképzelést javasoltak a kristályosodásra (6. ábra). Az első az ún. folyadék-kristályos fázis által elindított, a másik pedig a szilikát anionok által iniciált képződési út. Az első javaslat szerint a vizes oldatban előbb kialakulnak a rúdmicellák, majd azok hexagonális szerkezetűvé rendeződése után megindul a szilikátionok felülethez kötődése és kondenzációja. Erről az elképzelésről hamar bebizonyosodott, hogy kicsi a valószínűsége, mert már kis templát koncentrációknál is képződhet MCM-41, míg vizes oldatban a hexagonális fázis eléréséhez legalább 40 tömeg % koncentráció szükséges. A második elképzelés szerint, a szilikát-ionok hozzáadása segíti elő a hexagonális fázis kialakulását. Ez az elképzelés mára széles körben elfogadottá vált. Számos tanulmány jelent meg, mely



7. ábra A szilikát-felületaktív anyag mezofázisok kialakulása Stucky [13] szerint (SLC-„silicatropic liquid crystal”: interkalált szilikát-felületaktív anyag)

igazolni látszik e mechanizmust. Chen és munkatársai [36] szerint a felületaktív anyag vizes oldatában először rúdmicellák alakulnak ki, melyek a szilikát oligomerekkel reagálva rendezetlenül orientált két-három szilikátréteggel bevont micellákat képeznek. Ezek további kondenzációjával alakul ki a hosszú távú rendezettséggel jellemezhető hexagonális elrendeződés. Stucky és munkatársai [13], valamint Koyano és Tatsumi szerint [37] a szilikátalapú mezofázisok kialakulása úgy tekinthető, mint liotróp folyadékkristályok keletkezése egy olyan rendszerben, ahol a szervetlen ionok már a felületaktív anyaghoz kapcsolódtak (7. ábra). A mechanizmus lépései a következők:

- A szilikát oligomerek elektrosztatikus kölcsönhatásba lépnek a felületaktív molekulákkal, laza szerkezetű micella halmazt alkotva. Chen elképzeléseivel szemben a micelláknak nem kell rúd alakúaknak lenniük már ebben a kezdeti fázisban. A szilikát anionok többfogú ligandumokként szolgálnak a fejcsoportok számára.
- Az előrehaladó szilikát polimerizáció elsősorban a szilikát/felületaktív anyag határfelületén zajlik le. A kondenzációval a negatív töltéssűrűség csökken, kevesebb felületaktív molekulára van szükség a töltéskompenzációhoz. A töltések kiegyenlítődése a határfelület geometriájának megváltozásához, fázisátalakuláshoz vezethet.

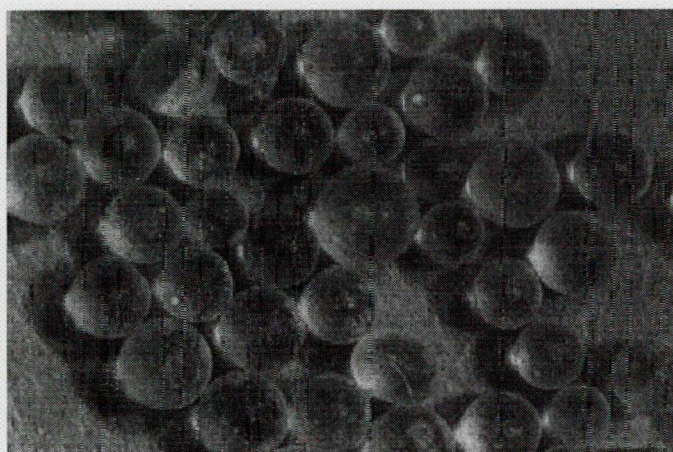
Stucky és kutatócsoportja [38] különböző típusú felületaktív anyagok alkalmazásakor úgy találta, hogy a felületaktív anyagok vizes oldatainak jellemzésére alkalmas térkitöltési

paraméter (g) használata kiterjeszhető a felületaktív anyagot és szilikátot tartalmazó vizes oldatokra is, mivel a szilikát oligomerek a felületaktív anyaghoz Coulomb, kovalens vagy hidrogénhidás kötéssel kapcsolódva találhatók meg bennük. A felületaktív anyagok típusának (mono és gemini), fejcsoportjának és lánchosszának változtatásával g értékét finoman lehetett szabályozni. Ennek köszönhetően számos új anyagot fedeztek fel (pl. SBA-1, SBA-3). Megállapították, hogy a nagy töltéssűrűség és nagy térfogatú fejcsoport a nagy felületi görbületű szerkezetek kialakulását segíti elő. g értékének növekedésével a fázisátalakulások sorrendje a pH-tól függ, bázikus közegben a hexagonális→kőbös→réteges sorrendet követi, míg savas közegben a kőbös→hexagonális→réteges elrendeződést.

Echchahed és munkatársai [39] szerint a töltés kiegyenlítődés folyamatában a jelenlévő egyéb ionok is jelentős szerepet játszanak. Szerinte a szilikát/felületaktív anyag pl CTAB határfelület Helmholtz-féle kettős rétegnek tekinthető. Nagyobb anion koncentrációnál a Helmholtz-síkok közötti pozitív töltések jobban leárnyékolódhatnak, csökkentve az ammónium fejcsoportok közötti taszítást és távolságot. A fejcsoportok így közelebb kerülhetnek egymáshoz, kisebb felületet foglalva el (kisebb a_0 érték) az alkiláncok ugyanolyan térkitöltése mellett. A fejcsoportok felületének csökkenése g értékének növekedését okozza, ami fázisváltozás bekövetkeztét vonhatja maga után. A helyi töltés kiegyenlítődés konkáv és konvex felületek térbeli váltakozását okozhatja, ami jól magyarázza az olyan bonyolult szerkezetek kialakulását, mint az MCM-48. Az oldatban található ellenionok szerepe a töltés kiegyenlítődés finom szabályozása.

2.2.3 Különböző morfológiájú MCM-41 anyagok előállítása, tulajdonságai

Az eredeti eljárással készült MCM-41 különböző méretű szabálytalan alakú szemcsék laza agglomerátumaiból állt. Számos alkalmazási területen azonban (pl. katalízis, kromatográfia, kémiai szenzorok, optikai és elektronikai szerkezetek) szabályos és egységes morfológiájú, meghatározott méretű részecskékre van szükség. Az MCM-41 első szintézise óta a kutatás lényegében különböző morfológiájú készítmények előállítására összpontosult, nevezetesen filmek, szálak, gömb alakú részecskék és monolitok előállítására.



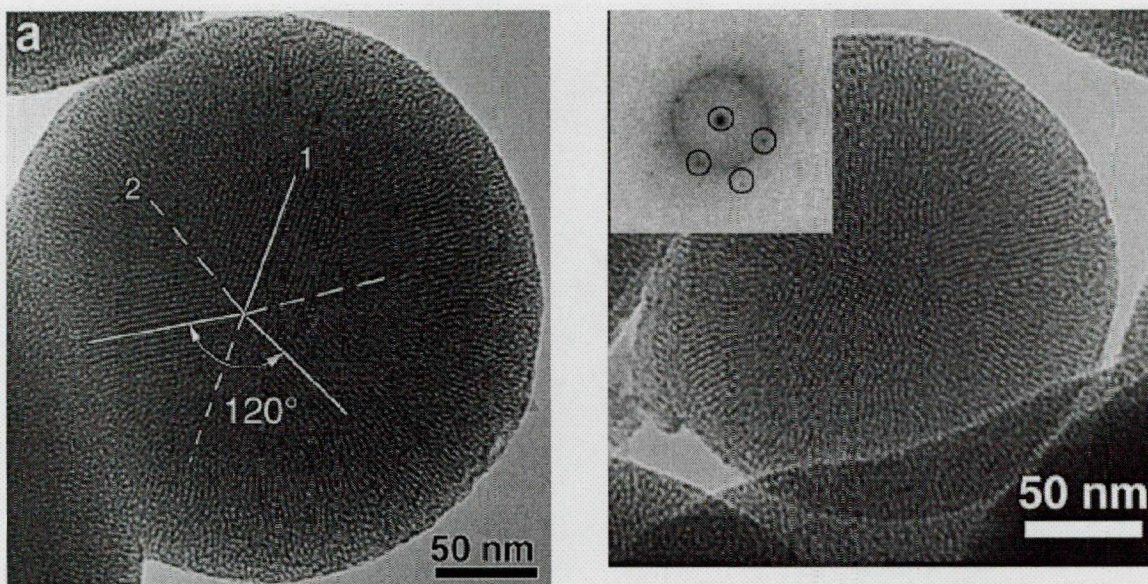
8. ábra Kemény mezopórusos MCM-41 gömbök

A meghatározott morfológiájú MCM-41 anyagok előállításához a savas, (S^+X^-) szintézis út előnyösebbnek bizonyult, mivel a szilikát oligomerek ilyenkor kisebbek, ami rugalmasabb elrendeződések kialakulását is lehetővé teszi.

Tolbertnek és munkatársainak sikerült például filmeket [40], Huonak és munkatársainak pedig szálakat [41] előállítani. Schacht és kutatócsoportja [42] szintézisközegeként savas kémhatású, víz/trimetil-benzol emulziót alkalmazva pusztán az emulzió kevertetési sebességének változtatásával egymástól eltérő morfológiájú MCM-41-eket tudtak előállítani. Alacsonyabb kevertetési sebességnél szálak, közepesnél gömbök, míg gyors keverésnél üreges gömbök alakultak ki.

Ugyanezt a kétfázisú emulziós technikát alkalmazva Huo és munkatársai [43] meglepő eredményt értek el: milliméteres nagyságú, kemény, áttetsző gömb alakú MCM-41 szemcséket állítottak elő (8. ábra). A szilikát forrás tetrabutil-ortoszilikát volt. Amennyiben rövidebb szénláncú alkoxi-szilánokat (TMOS, TEOS) használtak finom port kaptak.

Az előzőektől eltérő filozófiát követve Grün és Unger [44] a jól ismert, monodiszperz gömbszemcsés szilikagél előállítására kidolgozott Stöber eljárás [45] módosításával alkálikus közegben, gömb alakú szemcsékből álló MCM-41-et állítottak elő. Az eljárással - szilikát forrásként TEOS-t, oldószerként alkoholt, a hidrolízis katalizátoraként ammóniát alkalmazva – homogén közegben, szobahőmérsékleten, nagyon rövid idő alatt lehet MCM-41-et készíteni. Az így előállított anyag, melynek szemcsemérete 0,2-2 μm között változtatható, folyadékkromatográfiás állófázisként is alkalmazható [46].



9. ábra A gömb morfológiájú MCM-41 csatorna szerkezete Lebedev [50] szerint

Az egyszerű, gyors és hatékony szintézis módszer fokozta a szakterület iránti tudományos érdeklődést. Yano és Fukushima [47], az eredeti összetétel megtartása mellett vizsgálta a hőmérséklet hatását a kialakuló szemcsék méretére. A hőmérséklet csökkenésével a szemcsék mérete nőtt, mivel a gócképződési sebesség csökkent. Nooney és munkatársai [48] a szilikát/CTAB/víz arány változtatásának hatását vizsgálták, és úgy találták, hogy a szintéziselegyenben lévő víz mennyiségének csökkentésével, vagy a CTAB mennyiségének növelésével a szemcseméret 190-740 nm között szabályozható. Ha a szintéziselegyen alkohol is tartalmazott, akkor a kialakuló gömbszemcsében a csatornák sugárirányban, csillag alakzatban helyezkedtek el, míg alkohol alkalmazása nélkül nem teljesen szabályos gömb alakú részecskék keletkeztek, melyekben az MCM-41 csatornák párhuzamosan elrendeződve találhatók.

Bár az így előállított MCM-41-ek makroszkopikus tulajdonságai megegyeznek a más módszerrel előállított mintákéval, mégis felvetődik a kérdés, hogy egy gömb alakú szemcsében milyen módon helyezkedhetnek el csatornák? Milyen a szerkezete ennek az anyagnak? Pauwels és munkatársai [49] TEM és elektrondiffrakciós (ED) módszerrel vizsgálta ezt a problémát. Úgy találták, hogy egy középső, szabályos hexagonális elrendeződésű magból párhuzamos csatornák kötegei sugárirányban ágaznak el. A kötegek közé egy-egy újabb cső ékelődik be, ahogy a magtól távolodva csatorna kötegek közötti távolság nő. Lebedev és munkatársai [50] megállapították, hogy az alkohol hozzáadása nélkül először szabályos rendezettségű, de nem gömb alakú MCM-41 alakul ki. Az alkohol tartalom növelésével először MCM-48 majd réteges fázis keletkezik és csak utána alakul ki

az általuk gömb szilikát részecskéknek („spherical silicate particles”, SSP) nevezett szerkezet, amely megegyezik a Grün és Unger [44] által előállított anyaggal. Nagy felbontású TEM és ED vizsgálataik alapján arra következtettek, hogy a gömbök belső magja kristályos MCM-48, melynek szabályos határoló kristálylapjaira nőhetett rá a hexagonális elrendeződésű, párhuzamos csatornákból felépülő, MCM-41 szerű külső fázis (9. ábra). Ez a felépítés bizonyítaná a már korábban több szerző által feltételezett csíráképződéssel induló keletkezési mechanizmust is, ahol jelen esetben a csírákat az MCM-48 kristályok jelentenék.

2.3 Mezopórusos anyagok izomorf szubsztitúciója

A zeolitokhoz hasonlóan az MCM-41 szerkezetben is mód van a vázalkotó szilícium helyettesítésére más kationokkal a katalitikus vagy egyéb alkalmazás szempontjából hasznos savas vagy redoxi centrumok kialakítása céljából.

2.3.1 Alumíniumot tartalmazó MCM-41

Az első sikeres mezopórusos szilikát szintézisek után nem sokkal katalizátorként történő hasznosításuk problémája került előtérbe. Elsőként vákuum gázolaj és fenéktermék krakkolásban kívánták ezeket az anyagokat alkalmazni. Katalitikusan aktív Brønsted-savas centrumok kialakításához kézenfekvő volt a szilikát alumíniummal izomorf szubsztituált változatát előállítani. Általánosan megfigyelt jelenség volt, hogy az alumínium beépülése csökkenti az MCM-41 rendezettségét, és hogy a beépülés módja erősen függ az alkalmazott alumíniumforrástól [51]. NMR vizsgálatok alapján úgy találták, hogy a beépített Al atomok a szintézist követően zömében tetraéderes környezetben találhatók a szerkezetben. Az alumínium atomok túlnyomó része viszont a templát eltávolítása során a vázon kívülre, oktaéderes környezetbe kerül. Az Al-MCM-41 saverősségét vizsgálva megállapították, hogy az nem mérhető össze a zeolitokéval (USY, ZSM-5), hanem inkább az amorf alumino-szilikátokéra hasonlít. Termális és hidrotermális stabilitásuk erősen függ a Si/Al aránytól, de általában nem éri el még az amorf alumino-szilikátokét sem. Gyengébben savas centrumokat és enyhébb reakciókörülményeket igénylő nagyobb molekulák átalakítására azonban az MCM-41 hatékony katalizátornak bizonyult. E reakciók közül megemlíthető a hidrodesszulfurálás, hidrogenitrogénezés [52] és a Friedel-Crafts alkilezés [53].

Az utóbbi időben a kutatási erőfeszítések arra irányulnak, hogy az MCM-41 utólagos módosításával (impregnálás alumínium-vegyületekkel, heteropolisavak beépítése, ojtás (grafting) szerves anyagokkal, az amorf fal átkristályosítása zeolittá) ériék el a tulajdonságok javulását [54].

2.3.2 Három és kétértékű átmeneti fém-ionokat tartalmazó MCM-41 anyagok

2.3.2.1 Vassal szubsztituált MCM-41 anyagok jellemzői

Izomorf szubsztitúciónak a szerkezetépítő, oxigénatomokkal tetraéderesen koordinált szilícium atomok helyettesítését nevezzük más fématomokkal. Zeolitokban az izomorf szubsztituens a legtöbbször alumínium atom. A zeolitkémiában a vassal izomorf módon szubsztituált változatok is az intenzíven kutatott anyagok közé számítanak, mivel különleges katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Például a [Fe]-ZSM-5, ahol [Fe] az izomorf szubsztituenst jelöli, ígéretes katalizátornak bizonyult az N_2O bontásban, a szelektív katalitikus NO redukcióban, redox katalizátorként a benzol fenollá történő oxidációjában és a metanol-olefin átalakításban. Az MCM-41 felfedezését követően több kutató is próbálkozott vas beépítésével a szerkezetbe. Vastartalmú MCM-41 előállítását először Yuan és munkatársai írták le 1995-ben [55], de az intenzívebb kutatás igazán csak az utóbbi pár évben indult meg.

Vas beépítésére és aktív centrumok kialakítására többféle eljárás létezik az irodalomban. Általában a fő cél a katalitikusan aktív és stabil, finom eloszlású fém vagy fénoxid részecskék kialakítása, de elektronikai és nanotechnológiai szempontból a pórusok megtöltése mágneses tulajdonságú $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoklaszterekkel ill. fém nanovezetékek létrehozása is érdekes lehet. Zhang és munkatársai [56] az MCM-41 szintézisét követően $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gőz adszorpcióval rápárolgatással, majd ezt követő hidrogénes redukcióval és hőkezeléssel magasabb hőmérsékleten is stabilis szuperparamágneses Fe_2O_3 részecskéket tudtak kialakítani a csatornában. Hasonló eredményeket ért el Petridis és kutatócsoportja [57] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -tal impregnált MCM-41-et propionsavas gőzölést követő hőkezelésével. Makroszkopikus mágnesességet mutató 15 nm átmérőjű $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ részecskék keletkeztek mind az MCM-41 csatornáiban, mind az MCM-41 krisztallitok külső felületén.

A katalitikus alkalmazások szempontjából fontos Fe-MCM-41 anyagok előállítására kétféle módszer terjedt el. Az egyik, amikor közvetlen úton, a szintéziselegyhez adagolt vasvegyületekkel kívánják elérni a vas izomorf beépülését a szilikát vázba, a másik

közvetett út pedig, amikor a Si-MCM-41 vagy Al-MCM-41 utólagos kezelésével próbálnak vasat bevinni a szerkezetbe. Általában a templátmentesített MCM-41-et vasvegyületek vizes vagy metanolos oldatával impregnálják, vagy a még templáttartalmú anyagot ioncserével módosítják [58, 59]. Selvam és munkatársai [60] nedvesítési eljárással (szárazra oltási módszerrel) módosított MCM-41-et ESR és Mössbauer-spektroszkópiai módszerrel vizsgáltak, és arra a következtetésre jutottak, hogy az 500°C-os kalcinálást követően a mintában vázhoz kapcsolódva paramágneses vas specieszek, valamint a pórusokban szuperparamágneses tulajdonságú Fe_2O_3 nanoklaszterek vannak. Az impregnálási eljárás során tehát az MCM-41 szilikát váza nem csak mint hordozó viselkedik, de a jelenlévő nagyszámú szilanol csoporttal végbenő reakció révén a vas képes a szilíciummal izomorf rácsbeli pozíciókat is elfoglalni. Yang és munkatársai szerint [61] a savas $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ oldattal ioncserélt és 450°C-on hőkezelt Al-MCM-41 és Al-HMS minták aktív katalizátorok voltak NO katalitikus redukciójában ammóniával. A szerzők, más hordozós vaskatalizátorokkal szerzett tapasztalataikra alapozva arra következtettek, hogy a katalitikusan aktív centrumok a minták pórusaiban található kisméretű vas-oxid részecskék lehetnek.

Schüth és kutatócsoportja [62] kétféle utólagos és egy szintézis közbeni módosítási eljárással (nedvesítés és szilárdfázisú ioncsere vas-nitráttal, ill. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ adagolása a szintéziselegyhez) készített Fe-MCM-41 mintákat vizsgált kén-dioxid oxidációjában magas koncentrációjú SO_2 gázokban, és az ipari kénsavgyártásban használt kereskedelmi szilikagél hordozós vas katalizátorokénál nagyobb aktivitású, és 800°C-ig stabil katalizátorokról számoltak be. Az eljárást próbaüzemi méretekben is megvalósították. A kialakuló vas-specieszeket Mössbauer-spektroszkópiai módszerrel vizsgálva úgy találták, hogy a katalitikus aktivitás az MCM-41 csatornáiban található finom eloszlású hematit kristályoknak tulajdonítható. Köhn, és munkatársai [63] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ oldattal impregnált MCM-41 és MCM-48 minták katalitikus tulajdonságait vizsgálták metanol bontásában, és Mössbauer-spektroszkópiai, valamint TPR méréseik alapján megállapították, hogy a külső felületen található nagyobb (10-12 nm) vas oxid szemcsék éppúgy jelen vannak ezekben a mintákban, mint a 3-4 nm nagyságú, valószínűleg a pórusokban elhelyezkedő vas-oxid nanorészecskék. TPR méréseik alapján úgy találták, hogy a nagyobb hematit részecskék hidrogénben már alacsonyabb hőmérsékleten (400°C) fémes állapotig redukálhatók, míg a finomabb szemcsékben, ebben a hőmérséklet tartományban csak az $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ átalakulás zajlik le. Stockenhuber és munkatársai [64] metanolos vas-nitrát oldattal, levegő és a nedvesség kizárásával, impregnálással állítottak elő kb. 3 tömeg % mennyiségű vasat

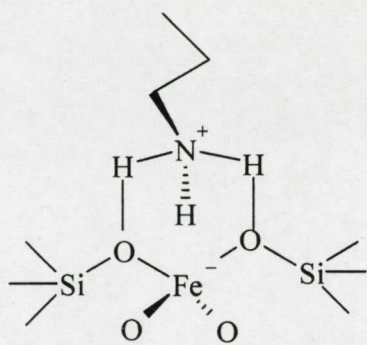


tartalmazó Fe-MCM-41 mintákat. TPR, NO adszorpciót követő *in situ* infravörös spektroszkópiai és EXAFS vizsgálataiból azt a következtetést vonták le, hogy olyan izolált vas-specieszeket sikerült létrehozniuk, melyek az MCM-41 falához kötődnek sziloxán hidakon keresztül és szilanol fészkekben helyezkednek el. Ezek a specieszek sem redukálhatók fémes állapotig 600°C-ig. NO adszorpcióval kimutathatók voltak a redukció során keletkező Fe^{2+} ionok.

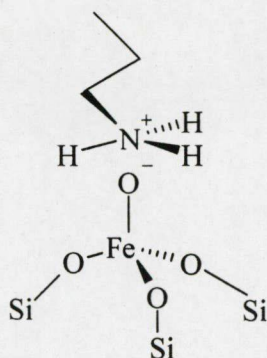
Közvetlen szintézis útján, általában alkálikus közegben hidrotermális szintézissel több kutató próbált vasat beépíteni az MCM-41 vázszerkezetébe különböző alapanyagokból kiindulva (vízüveg, TEOS) [65, 66, 67, 68]. A minták jellemzésére ESR spektroszkópiai vizsgálatokat használtak és a zeolitok esetében megszokott rácsbeli tetraédes és rácson kívüli oktaédes pozícióban lévő vas megkülönböztetést használták [69].

Ezeknél az elképzeléseknél árnyaltabb képet fogalmazott meg Stockenhuber [70], hidrotermális szintézissel előállított Fe-MCM-41 anyagokat vizsgálatokor EXAFS és XPS módszerrel. Megállapította, hogy a közvetlen szintézissel előállított Fe-MCM-41-ben kétféle vas környezet különböztethető meg, valamint azt, hogy a Fe-O koordinációs szám négynél kisebb. A vastartalom a felszínen fele akkora volt, mint az utólagos impregnálással módosított mintáknál. TPR eredményeik arra utaltak mind a szintézissel előállított, mind az utólag kezelt mintáknál, hogy a vas 1000°C-os hőkezelést követően sem lép még ki a vázból, és hogy a redukció során csak egy-elektron átmenettel járó redox folyamat játszódik le ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). A vas specieszek ilyen stabilitása azt mutatja, hogy nagy diszperzitásban, izolált pozíciókban található az MCM-41 falában, vagy a pórusok felszínéhez közeli helyeken.

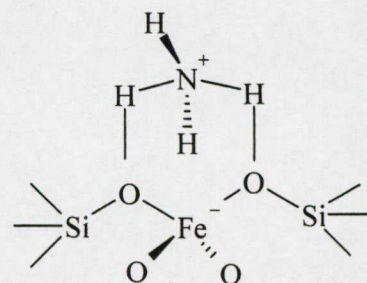
Tuel és munkatársai [71] Fe-HMS anyagokat vizsgáltak közvetlen szintézis után, extrakciós templáteltávolítást követően, illetve dehidratált és rehidratált állapotban, *in situ* EXAFS, EPR és Mössbauer-spektroszkópiai módszerekkel. Megállapították, hogy szintézis utáni a vas szabályos vagy torzult tetraédes koordinációban a mezopórusok felszínéhez közeli helyeken, részben a protonált amin templát molekulához kötődve helyezkedik el (ld. 1-2. séma). Az oldószeres extrakciót követő templát eltávolításkor a vas koordinációs viszonyai nem változnak, de az amin-molekulák ammónium-ionokra cserélődnek (3. séma). Az ezt követő hőkezelés lényeges változást okoz a szerkezetben, hármasan koordinált vas speciszek alakulnak ki, melyek a rehidratáció során a víz molekulák jelenlétében változatos koordinációs viszonyok (szabályos/torzult tetraédes/oktaédes) közé kerülnek (4. séma). A hármasan koordinált vas kialakulásának



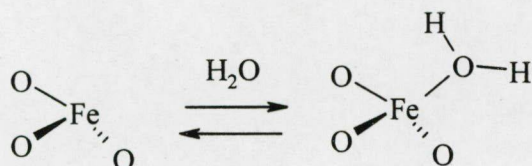
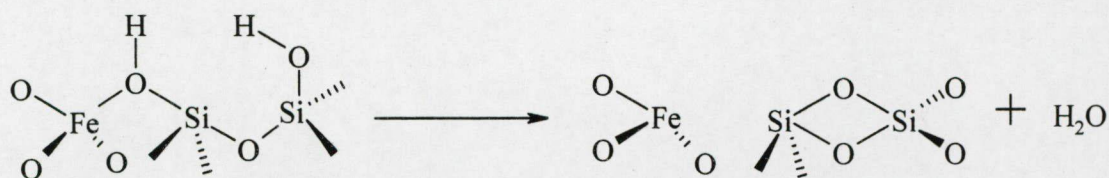
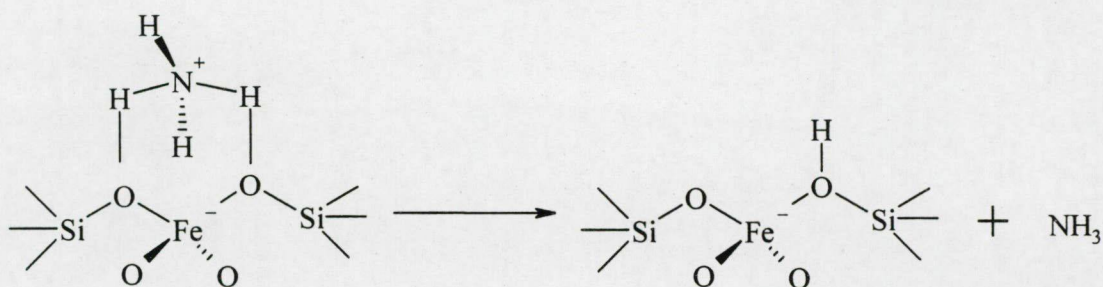
1. séma



2. séma



3. séma



4. séma

10. ábra A Fe-MCM-41-ben kialakuló specieszek Tuel [71] szerint

közbenső lépésében, az ammónium ionok eltávozásakor, hídkötésű hidroxil csoport alakul ki, melynek dehidroxileződése vezet a már említett koordinációs állapot kialakulásához.

Az MCM-41 szerkezetének ismeretében (lásd 2.2 fejezet), ez az utóbbi két elképzelés valószínűleg jobban megközelítheti a valóságot, mintha a zeolitkémiából ismert folyamatokkal analóg módon próbáljuk meg leírni az ezeken az anyagokon tapasztalt jelenségeket.

2.3.2.2 Réz valamint kobalt tartalmú MCM-41 katalizátorok jellemzői

A réztartalmú hordozós és nem hordozós, fém és keverék oxid katalizátorok (CuO/ZnO) jelentős szerepet játszanak számos ipari folyamatban, mint például a metanol alacsony nyomású előállításában szintézisgázból, vagy a metanol vízgőzös reformálásában, a szén-monoxid oxidációjában, illetve a metanol parciális oxidációjában formaldehiddé. Óriási tudományos érdeklődést váltottak ki a réztartalmú zeolit katalizátorok (Cu-ZSM-5) a nyolcvanas évektől kezdődően, mivel a NO bontásában illetve szelektív katalitikus redukációjában szénhidrogénekkel az eddigi leghatékonyabb katalizátoroknak bizonyultak. Az új, mezopórusos szilikátok felfedezése új távlatokat nyitott a réztartalmú katalizátorok kifejlesztésében is. Mivel ezek az anyagok nagy fajlagos felülettel és egységes pórusátmérővel rendelkeznek a mezopórusok mérettartományában, a nagyobb molekulák átalakításának is potenciális jelöltjei. A zeolitok szintézise és módosítása során már sok tapasztalat halmozódott fel a réz beépítésével kapcsolatban. Köztudott, hogy a kétértékű elemeket szintézis útján nagyon nehéz beépíteni a szilikátrácsba. A legtöbb szerző a réz utólagos bevitelével próbálkozott a zeolitok és az MCM-41/48 típusú anyagok esetében is. Az utólagos módosítás történhet ioncsere, impregnálás vagy fémorganikus vegyületek ráójtása (grafting), immobilizálása révén. Így például Tkatchenko és munkatársai [72] változatos módszerekkel a cink és réz ionok beépítésének lehetőségét vizsgálták zeolitok és mezopórusos MCM-41/48, SBA-15 anyagokba. A vizes réz-acetát oldattal impregnált MCM-41 minták XPS és EXAFS vizsgálata során a tömbi CuO-hoz hasonló Cu-O és Cu-Cu kötéstávolságokat mértek, de a CuO-énál kisebb koordinációs szám értékeket kaptak. Ebből arra következtettek, hogy a szilícium helyére beépülő cink-ionokkal ellentétben, a réz nagyon kis méretű CuO klaszterek formájában található a csatornáknak. Mexikói kutatók [73] fenol szelektív hidroxilezésében alkalmazott réz-acetát és -nitrát sók etanolos oldatával impregnált és csak alacsony hőmérsékleten szárított MCM-41 minták infravörös spektroszkópiai vizsgálata alapján úgy találták, hogy sikerült a csatornába a felhasznált réz sókat eredeti formájukban bevinni. A kapott katalizátor nagyobb szelektivitással képes a fenolt katechollá alakítani, mint a homogén közegben alkalmazott réz katalizátorok. Niemien és munkatársai [74, 75] vizes réz-nitrát oldatos ioncserével építettek be rézionokat alumínium tartalmú MCM-41-be és összehasonlították az így kapott minták és a rézzel ioncserélt Béta-zeolit katalitikus aktivitását 1-butén vázizomerizációjában. A beépített réz specieszek oxidációs állapotát és diszperzitását adszorbeált CO, NO és N₂

molekulák infravörös spektroszkópiai vizsgálatával tanulmányozták. Megállapították, hogy az ioncserét követően az oxidált mintákban a réz nagy diszperzitásban, réz(II)-ionok formájában van jelen, mely ionok vákuumban autoredukcióval, illetve az 1-butén vázizomerizáció során a reaktánselégben réz(I)-ionokká redukálódnak. Magasabb hőmérsékletű hidrogénes redukciót követően fém réz jelenléte volt kimutatható röntgenpordiffrakcióval. A Cu-H-MCM-41 minták az izomerizációs reakcióban kiemelkedő aktivitást mutattak a Béta zeolithoz képest, melyet a szerzők a Cu^{2+} -speciesszek redukálódásakor kialakuló Cu^+ -speciesszek jelenlétének is tulajdonítanak. Molekuladinamikai számításaik szerint az 1-butén éppúgy képes átmeneti komplex kialakítására a Cu^+ -ionnal, mint a zeolitok Brønsted-savas centrumaival. Vizsgálataik szerint a redukció során keletkező Cu^0 speciesszek egy része reverzibilisen visszaoxidálható volt. Hadiivanov és kutatócsoportja infravörös spektroszkópia segítségével [76, 77] nagy részletességgel vizsgálta a szénmonoxid alacsony hőmérsékletű adszorpciójakor kialakuló speciesszeket különböző módon ioncserélt és előkezelt Cu-MCM-41 minták esetében. Megállapították, hogy az alkalmazott ioncsere eljárástól és kezeléstől függően a mintákban megtalálhatók a röntgen pordiffrakcióval is kimutatható méretű CuO részecskék, de jelen lehetnek a vázhoz kapcsolódó Cu^{2+} -ionok is. A réz ionok jelentős része az infravörös cellában, magas vákuumban autoredukciót szenved és a szénmonoxiddal Cu^+ -karbonilokat képez. Sikertült ezek mellett Cu^{2+} -karbonilokat is kimutatniuk. Vannak tehát olyan rézionok melyek nem redukálódtak, a vázzal erős kölcsönhatásban vannak. Elsősorban abban a mintában sikerült a zeolitokhoz hasonló kationos pozícióban lévő Cu^+ -speciesszeket kimutatniuk, melyet kontrollált pH mellett ammóniát is tartalmazó réz-nitrát oldattal ioncseréltek. A mintákat 250°C -on redukálva finom eloszlású fémes réz keletkezik, de meglátásuk szerint a rácsban lévő Cu^{2+} -ionok redukálódása nagyobb diszperzitású Cu^0 klaszterek képződését teszi lehetővé. Előállított anyagaikat metanol bontásban vizsgálva arra a következtetésre jutottak, hogy az ionos réz speciesszeket is tartalmazó minták nagyobb aktivitást és stabilitást mutatnak, mint azok, melyekben fémes réz klaszterek vannak. Az ionok inkább a közvetlen CO és H_2 képződéssel járó folyamatot katalizálják, míg a fémes réz a metil-formiát köztiterméken keresztül megvalósuló reakciót.

Közvetlen szintézis útján állított elő Cu-MCM-41-et például Bischof és kutatócsoportja [78], valamint Velu [79] és munkatársai. Az előbbi kutatók szilikátforrásként vízüveget valamint réz-acetátot használtak a szintézishez. Megállapították, hogy jelentősebb mennyiségű réz beépülése sem befolyásolta lényegesen a kialakuló MCM-41 szerkezetét. A minták redox tulajdonságait tekintve azt találták, hogy a kisebb réztartalmú mintákban a

réz-ionok már 180°C-on fém rézzé redukálhatók, míg a nagyobb mennyiséget tartalmazókban csak 250-300°C-on. Ezt a jelenséget azzal magyarázták, hogy a több fémeket tartalmazó mintákban nagyobb réz-oxid szemcsék keletkeztek, melyek a kisebb szemcséknél nehezebben redukálhatók. Mintáikban a templát eltávolítása után röntgen pordiffrakcióval is kimutatható volt a nagyméretű fémklaszterek jelenléte. Összességében úgy gondolták, hogy a bázikus körülmények között a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kicsapódása vagy a komplexképződés a felületaktív anyaggal megakadályozta a réz beépülését a szilikátvázba. Ugyanakkor a kialakuló fém-oxid részecskék méretét az MCM-41 csatornaátmérője korlátozta. Velu és munkatársai [79] ammóniás közegben TEOS és réz/cink-acetát felhasználásával szintetizált szobahőmérsékleten Cu- és Zn-MCM-41 mintákat, melyeket metanol és etanol parciális oxidációjában alkalmaztak. Méréseik szerint a réz 1 tömeg % mennyiségben építhető be az MCM-41-be a szerkezet jelentősebb torzulása nélkül, azonban magasabb fémtartalomnál csökken a szerkezet hosszútávú rendezettsége és a minta fajlagos felülete. Kalcinálást követően - az EPR spektroszkópiai adatok szerint - a réz a szilikátvázban oxigén atomokkal körülvéve torzult oktaéderes koordinációban helyezkedik el. A fémionok 230-260°C közötti hőmérsékleten fémes állapotig redukálhatók. Utóbbi a tényekből azt a következtetést vonták le, hogy a réz izolált Cu^{2+} specieszek formájában van jelen, továbbá, hogy sokkal erősebben kötődik a szilikátvázhoz, mint a más szintéziseljárásokkal előállított anyagokban. Ezt annak tulajdonították, hogy a reakcióelegyben a réz koordinációs ammónia komplexet képez, hidroxidok pedig nem válnak ki. A réz teljes redukálhatósága ugyanakkor azt mutatja, hogy a fém ionok könnyen elérhetők a hidrogén számára.

A kobalt tartalmú hordozós katalizátorokat elsősorban a Fisher-Tropsch szintézisben alkalmazzák, de például szénhidrogének oxidációjának is hatásos katalizátorai lehetnek. Az MCM-41 megjelenésekor természetesen a kobaltot is megpróbálták, az előzőekben tárgyalt átmeneti fémekhez hasonlóan, közvetlen szintézis útján vagy utólagos bevitellel, legtöbbször impregnálással, beépíteni ebbe az MCM-41 szerkezetbe. A kobalt katalízisben betöltött fontosságához képest eddig elég kevés publikáció jelent meg ebben a témakörben.

Khodakov és munkatársai [80] vizes kobalt-nitrát oldattal történő nedvesítési eljárás során kialakuló kobalt specieszek természetét tanulmányozták, míg Panpranot és munkatársai [81] az impregnáláshoz használt különböző kobalt prekursorok hatását vizsgálták a kialakuló fém kobalt diszperzitására. Megállapították, hogy az impregnálását követő hőkezelés során kobalt oxid spinell képződik (Co_3O_4), amely főleg az MCM-41

csatornáiban található. Ez az oxid hidrogénnel viszonylag alacsony hőmérsékleten (400°C alatt) két lépcsőben fém kobalttá redukálható. A finom eloszlású kobalt specieszek egy része kölcsönhatásba lép a szilikátvázzal, kobalt-szilikátokat képezve, melyek csak 800°C feletti hőmérsékleten redukálódnak. Az impregnáláskor alkalmazott különböző kobalt prekursorok hatását vizsgálva azt találták, hogy a mezopórusos MCM-41-en megfigyelt jelenségek megegyeznek az irodalomból ismert, más hordozón tapasztaltakkal. Például, kobalt-klorid használatakor nagyméretű kobalt-oxid krisztallitok képződnek a minták külső felületén, míg a kobalt-acetátos és –acetyl-acetonátos kezelést követően képződő finom eloszlású klaszterek a reakció során a vázzal kölcsönhatásba lépve kobalt szilikátokat képeztek, melyek a szénmonoxid hidrogénezésében inaktívak. A reakció szempontjából a kobalt-nitráttal impregnált minták tűntek előnyös, kereskedelmi szempontból is ígéretes katalizátoroknak.

Közvetlen szintézissel Parvulescu [82] és Jentys [83] állított elő kobalt tartalmú MCM-41-et. Szilikátforrásként vízüveget használtak. A mintákat úgy állították elő, hogy az erősen alkális szintézisgélhez kobalt-nitrátot ill. –kloridot adagoltak. Megállapították, hogy a kisebb mennyiségű fémet tartalmazó mintákban a kobalt jelentős része az MCM-41 falához kapcsolódva beépül a szerkezetbe, míg a nagyobb kobalttartalmú mintákban redukciót követően olyan finom eloszlású fémes kobaltklaszterek is kialakulhatnak, melyek kiemelkedő aktivitást mutatnak sztirol és benzol folyadék fázisú hidrogén-peroxidos oxidációjában.

Az átmeneti fémek közül a vas, a réz és a kobalt MCM-41-be történő beépítési lehetőségeinek irodalmát áttekintve úgy tűnik, hogy ezek a fémek kémiai természetükből adódóan képesek a szilikát vázzal kölcsönhatásba lépni. A vas és kobalt esetében közvetlen szintézis során inkább elképzelhető az erős kémiai kötés kialakulása a ráccsal, míg réz beépítésekor az ionos specieszek mellett a pórusokban elhelyezkedő CuO klaszterek kialakulása is várható. A fémek beviteli módját tekintve az látszik, hogy az utólagosan módosított (impregnálás, ioncsere, ojtás) minták redukálásakor nagyobb a valószínűsége a nagyméretű fém klaszterek kialakulásának. A közvetlen szintézissel előállított minták redukálásakor keletkező fémrészecskék sokkal jobb diszperzitásúak lehetnek, ezáltal kedvezőbb katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek.

3. Célkitűzések

Az MCM-41 és polimorfjai még csak alig egy évtizedes múltra visszatekintő anyagok. A kilencvenes évek elején történt felfedezésük óta számos publikáció jelent meg, amely szerkezeti és felületi tulajdonságaikkal, az alumíniummal szubsztituált változatok jellemzőivel, valamint az utólagos módosításukkal (impregnálás, grafting) nyert termékek szerkezeti és katalitikus tulajdonságaival foglalkozott. Munkám megkezdésekor még alig néhány kutató vizsgálta átmenetifémek beépítését az MCM-41 szerkezetébe. Mivel osztályunkon jelentős tapasztalat halmozódott fel korábban, zeolitok különböző fémekkel (Al, Fe, Ga) végrehajtott izomorf szubsztitúciójával kapcsolatban, azt a célt tűztük ki, hogy az MCM-41 anyagokba közvetlen szintézis útján vas-, réz-, és kobalt-ionokat építsünk be. Kutatásainkat, - azon kívül, hogy szerettük volna megismerni ennek az új anyagcsaládnak a kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságait - az motiválta hogy új, a zeolitoktól eltérő katalitikus és redox viselkedésű anyagokat állítsunk elő. Vizsgálni kívántuk, hogy az átmeneti fémek milyen mennyiségben építhetők be az MCM-41 szilikátvázába, a szerkezet rendezettségének csökkenése nélkül. Választ kívántunk kapni arra a kérdésre is, hogy az említett fémek milyen módon kapcsolódnak a szilikátvázhoz, és hogy van-e lehetőség a zeolitokéhoz hasonló, vagy azoktól eltérő szimmetriájú és koordinációjú specieszek kialakítására.

Többféle szintézismódszert alkalmaztunk, mivel úgy gondoltuk, hogy a különböző előállítási módszerek befolyásolhatják az átmeneti fémek beépülésének módját és mértékét. Egy viszonylag olcsó, esetleg később félüzemi méretben is alkalmazható eljárással, vízüvegből kiindulva, hidrotermális szintézissel állítottunk elő mintákat. Ezen kívül, olyan eljárást kerestünk, amellyel az MCM-41 anyagok laboratóriumi körülmények között gyorsan és egyszerűen állíthatók elő olyan alapanyagok felhasználásával, melyek várakozásaink szerint nagyobb mértékben teszik lehetővé az izomorf szubsztitúciót. Választásunk az Unger és munkatársai [46] által kidolgozott gömb morfológiájú szemcséket eredményező szol-gél eljárásra esett, amely TEOS-ból indul ki, és szobahőmérsékleten, rövid kristályosítási időt alkalmaz.

Célul tűztük ki az előállítási módszer, a kémiai összetétel, valamint a készítményeinkben kialakuló savas centrumok minősége (Brönsted, Lewis, sáverőssége), valamint a fém specieszek redukálhatósága közötti összefüggések feltárását.



Mivel az átmeneti fémeket tartalmazó MCM-41 anyagok várakozásaink szerint mind savas, mind redox tulajdonságokkal rendelkező aktív centrumokat is tartalmaznak a termékek katalitikus tulajdonságait savkatalizált és redoxi reakciókban mutatott aktivitásukkal minősítettük, nevezetesen a toluol benzil-kloriddal történő alkilálási reakciójában, illetve a szén-monoxid oxidációjában.

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok

Szintézishez használt anyagok

Nátrium-szilikát oldat Si/Na= 3,5 (*Aldrich*)

Tetraetil-ortoszilikát (*Aldrich*, 98%) (TEOS)

Hexadecil-trimetil-ammonium-bromid (*Aldrich*) (C₁₆TMABr)

Etanol absz. (*Reanal*)

Ammónia oldat 25% (*Reanal*)

cc. Kénsav (*Reanal*)

Nátrium-aluminát (NaAlO₂, Na/Al=0,81; *Wako Pure Chem Ind.*, Japán)

Vas-szulfát alt.(FeSO₄·H₂O, *Aldrich*)

Vas-nitrát alt. (Fe(NO₃)₃·9H₂O, *Fluka*)

Réz-szulfát alt.(CuSO₄·5H₂O, *Merck*)

Kobalt-nitrát alt.(Co(NO₃)₂·6H₂O, *Merck*)

Kobalt-szulfát (CoSO₄·7H₂O, *Aldrich*)

Tiszta ⁵⁷Fe-izotóp tartalmú fémvas (Oroszország)

A katalitikus vizsgálatokban felhasznált anyagok

2,1 % szén-monoxid/2,0 % oxigén/hélium keverék (*Messer-Griesheim*)

H₂ 99,9995% tisztaságú (*Messer-Griesheim*)

O₂ 99,9995% tisztaságú (*Messer-Griesheim*)

CO 99,99995% tisztaságú (*Messer-Griesheim*)

5,0 % H₂/He keverék TPR vizsgálatokhoz (*Messer-Griesheim*)

Toluol (>99%, *Aldrich*)

Benzil-klorid (>99%, *Aldrich*)

4.2 Szintézismódszerek

Kétféle módszerrel állítottunk elő átmenetifém tartalmú MCM-41 mintákat. Az első módszerrel vízüvegből kiindulva hidrotermális módszerrel, 100°C-on szintetizáltuk a mintákat, míg a második eljárásban a Grün és Unger [44] által kidolgozott, szobahőmérsékleten kivitelezett, szilikátforrásként TEOS felhasználó, gömb morfológiájú kristallitokat eredményező eljárást módosítottuk a megfelelő kristályosságú MCM-41 minták előállításához.

4.2.1 Fe-MCM-41 minták szintézise (1. módszer)

Négy, különböző mennyiségű vasat tartalmazó Fe-MCM-41 mintát állítottunk elő hidrotermális eljárással a következő összetételű szintéziselegyből:

1 SiO₂: x Fe₂O₃: y Na₂O: z Na₂SO₄: 0,29 C₁₆TMABr: 50 H₂O, ahol

x	y	z	Si/Fe
0,04	0,128	0,160	12,5
0,02	0,188	0,100	25
0,004	0,235	0,053	125
0,005	0,204	0,083	100

A Si/Fe=25 arányú szintéziselegy készítésekor például 47,2 g templátot (C₁₆TMABr) állandó keverés közben 190 ml vízben melegítéssel feloldottunk, majd az oldat ¾ részét hozzákevertük 5g vas-szulfátot tartalmazó kénsavas oldathoz (1,8 g cc. H₂SO₄, 50ml víz), és lassú adagolással 100 g alumínium-mentes vízüveggel elegyítettük. A templátot tartalmazó oldat további ¼ részét ezután kevertük a gélhez. A különböző oldatokat tartalmazó edényekből a maradék nélküli anyagátvitelhez még további 100 ml vizet használtunk fel. A világossárga gél teflon-bélésű acélbombába tettük és 100°C-on hét napig hőkezeltük. A keletkezett szilárd terméket desztillált vízzel semlegesre mostuk, a mosóvizet és a szilárd anyagot centrifugálással távolítottuk el, majd a terméket szobahőmérsékleten szárítottuk. A Si/Fe=100 arányú minta előállításához a Mössbauer vizsgálatok szempontjából előnyös tiszta ⁵⁷Fe izotóp tartalmú fémvasból készült vas-szulfátot használtunk. A tiszta vasat kénsavban feloldottuk és az oldatot bepároltunk.

4.2.2 Cu- és Co-MCM-41 minták szintézise (1. módszer)

A Si/Cu= 20 és 50 arányú minták előállításakor a Fe-MCM-41 mintáknál már bevált összetételű szintéziselegyből kiindulva, az előző szintézishez hasonló módon jártunk el. A kénsavas réz-szulfát oldathoz hozzákevertük a templát vizes oldatának ¾ részét, majd a

vízüveg lassú adagolása után a maradék templát oldatot is a gélhez adtuk. A keletkezett világoskék színű gél teflon bombában, 100°C-on, hét napig hőkezeltük, majd mostuk, szárítottuk.

A Co-MCM-41 mintákat szintén az előzőekben leírt összetétellel és módszerrel állítottuk elő, kobalt-szulfát felhasználásával.

4.2.3 Si-és Al-MCM-41 minták előállítása (2. módszer)

A Grün és Unger [44] által kidolgozott eljárás szerint, az

1 TEOS: 0,3 C₁₆TMABr: 11 NH₃: 144 H₂O: 58 EtOH összetételnek megfelelően, 2,5g CTMABr-ot enyhe melegítéssel 46,3g desztillált vízben feloldottunk és 60 g abszolút etanollal elegyítettünk. Ezt követően 16,9 g 25%-os ammónia oldatot adtunk a keverékhez, amit további 15 percig kevertettünk. Végül lassan 4,7 g TEOS-t csepegtettünk a víztiszta, pH~13 értékű oldathoz, amelyből a szilikátforrás hozzáadása után 1-2 perccel megindult a fehér színű MCM-41 csapadék kiválása. További két óra lassú kevertetés után a keveréket 1 éjszakára állni hagytuk, majd többszöri mosással és centrifugálással semlegesre mostuk, 60°C-on szárítottuk. Az Si/Al=20 arányú alumínium tartalmú minta előállításához a fenti összetételű oldathoz a TEOS hozzáadása előtt 0,1 g nátrium-aluminátot kevertünk.

4.2.4 Fe-MCM-41 minták szintézise (2. módszer)

Négy, különböző mennyiségű vasat tartalmazó (Si/Fe= 10,20,50,100) Fe-MCM-41 minta előállításához a Grün és Unger-féle eljárás módosításával

1 TEOS: x Fe(NO₃)₃ 0,3 C₁₆TMABr: 11 NH₃: 255 H₂O: 58 EtOH összetételű szintéziselegyből indultunk ki, ahol x= 0,1; 0,05; 0,02; 0,01. A szintézis során arra törekedtünk, hogy az erősen alkális oldatban elkerüljük a vas-hidroxid kicsapódását, ezért megfordítottuk az alkotók összekeverési sorrendjét. Az eljárás során 2,5 g C₁₆TMABr-ot enyhe melegítéssel feloldottunk 46,3 g vízben, majd 60 g abszolút etanolt öntöttünk hozzá. Ezt követően cseppenként 4,7 g TEOS-t adagoltunk hozzá, majd a víztiszta oldatot további 30 percig kevertettük. Ezután 0,92/ 0,46/ 0,18/ 0,09 g vas-nitrátot adagoltunk a keverékhez, amely áttetsző, citromsárga színű oldattá változott (pH~3). Végül a kristályosodás lassítása érdekében, az oldathoz hígított ammónia oldatot (16,9 g 25%-os ammónia oldat és 30 g desztillált víz keveréke) öntöttük, amittől azonnal megindult a halvány drapp színű csapadék kiválása. A szuszpenzió pH-ja ~11-11,5 értékű volt. További két óra lassú kevertetést követően a mintát egy éjszakán át állni hagytuk, majd a keletkezett Fe-MCM-41-et semlegesre mostuk és 60°C-on szárítottuk.

4.2.5 Cu- és Co-MCM-41 minták előállítása (2. módszer)

A réz tartalmú MCM-41 minták előállításakor úgy jártunk el, mint a Si-MCM-41 minták készítésénél, azzal a különbséggel, hogy a templátot, a vizet és az etanolt tartalmazó oldathoz 0,114/ 0,128 g réz-szulfátot adagoltunk (Si/Cu=50, 25), majd az így kapott világoskék oldathoz öntöttük az ammóniát, amitől az oldat sötétkék színűre változott. A TEOS hozzáadása után világoskék csapadék vált ki. A szuszpenziót 2 óra lassú kevertetés után egy éjszakán át állni hagytuk, majd semlegesre mostunk és szárítottunk.

A kobaltot tartalmazó minták ugyanúgy készültek, mint a Cu-MCM-41-ek. A 0,132/ 0,33 g (Si/Co=50, 25) kobalt-nitrát hozzáadása után az oldat világos rózsaszínűvé változott, majd az ammónia hozzáadása után piszkos sárga árnyalatúvá vált, ami jól mutatja a kobalt-ammin komplex kialakulását. A keletkezett termék zöldes-szürke színű volt.

4.2.6 A templát-eltávolítás módszere

A templát eltávolításához a mintákat izzítókemencében lassú felfűtéssel (2°C/perc) N₂-áramban 480-540°C-ra hevítettük, majd fél óra nitrogénben történő hőkezelés után további két órán át levegőn izoterm körülmények között tartottuk.

4.3 Vizsgálati módszerek

Előállított mintáinkat az MCM-41 szerkezet minőségének ellenőrzése, illetve a kialakuló átmeneti fém specieszek tulajdonságainak megismerése céljából különböző kémiai, és fizikai-kémiai módszerrel vizsgáltuk.

4.3.1 A kémiai összetétel meghatározása

A minták átmenetifém-, alumínium és nátrium tartalmát HF és HCl oldatban végzett feltárást követően atomabszorpciós spektrofotometriai módszerrel határoztuk meg. A minták kémiai összetételét 1g 1000°C-on izzított anyagra vonatkozóan a komponens mmol-ban kifejezett mennyiségével adtuk meg. Mivel a szintéziseket nagytisztaságú szennyeződéstől mentes vegyszerekkel végeztük, a minták SiO₂ tartalmát azonosnak tekintettük az analízissel meghatározott komponensek, azaz az átmeneti fém-oxid, a nátrium oxid, és adott esetben az alumínium-oxid össz mennyisége feletti mintamennyiséggel.

4.3.2 Röntgen pordiffraktometria

A röntgen pordiffraktogramokat Philips 1810/1870 típusú diffraktométeren mértük monokromatizált CuK_α sugárzás mellett. Az adatgyűjtést $2\theta=0,02^\circ$ lépésközléssel végeztük a kis szögértékeknél jelentkező magas alapvonal csökkentésére az „antiscatter” rést 1/30 értékre állítottuk. A lecsökkent intenzitás miatt az $1-10^\circ$ 2θ érték között, 8 sec-os adatgyűjtési időt alkalmaztunk. A minták (100) rácssík távolság értékeinek pontos meghatározásához az alacsony d értékeknél (pl. 5,6/2,8 nm) is számos intenzív (00 ℓ) reflexióval rendelkező ezüst-behenátot alkalmaztunk ($\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{Ag}$) belső standardként. Az ezüst-behenátot acetonban feloldott behenát-sav és ezüst-nitrát oldat reakciójával állítottuk elő. A keletkezett ezüst-behenát reflexióinak pontos értékét a NIST standard fluoroflogopit segítségével határoztuk meg. A röntgendiffraktogramokat magasabb szögértékeknél ($2\theta=3-60^\circ$) is felvettük az átmeneti fémek/oxidok esetleges keletkezésének kimutatására. Az (100) reflexiók d értékéből az a_0 cellaállandó a hexagonális szimmetriának megfelelően az $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$ összefüggéssel számítható.

4.3.3 A fajlagos felület és a pórusméret-eloszlás meghatározás

A templátmentesített minták fajlagos felületét és pórusméret-eloszlását a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (-196°C) felvett nitrogén adszorpciós izotermákból Quatachrome NOVA automatizált gáz adszorpciós készülékkel határoztuk meg. A mintákat a mérés előtt 450°C -on evakuálással kezeltük elő. Az izoterma adszorpciós, deszorpciós ágát is meghatároztuk. A fajlagos felület meghatározása az adszorpciós izotermából a BET módszer szerint történt, míg a pórusméret-eloszlást a deszorpciós ág alapján a Barrett-Joyner-Halenda módszerrel [17] számítottuk. A számított leggyakoribb pórusátmérő (Φ_{BJH}) és a röntgendiffrakcióval meghatározott cellaállandó (a_0) segítségével meghatározható az MCM-41 minták falvastagsága az $W_{\text{TH}}=a_0-\Phi_{\text{BJH}}$ képlet segítségével.

Az ún. elsődleges mezopórusok falvastagsága a hexagonális szerkezetből adódó geometriai megfontolások alapján is meghatározható. A módszer csak hexagonális elrendeződésű, egyforma átmérőjű, hengeres pórusokat tartalmazó, nagy rendezettségű anyagokra ad a tényleges szerkezetet jellemző eredményt. Elsődleges mezopórusok alatt az MCM-41 szerkezet jellegzetes hengeres pórusai értendők. Ezek átmérője (W_d) a Kruk és Jaroniec [18] által közölt összefüggés szerint a röntgendiffrakciós módszerrel mért d_{100} érték és az adszorpciós izotermából származtatott pórustérfogat (V_p) alapján, a következő módon számolható:

$$W_d = c \cdot d_{100} (\rho \cdot V_p / (1 + \rho \cdot V_p))^{1/2},$$

ahol $c=(8/(3^{1/2}\pi))^{1/2}=1,213$ és ρ az amorf szilícium-dioxidnak tekintett fal sűrűsége, $2,2 \text{ g/cm}^3$. A V_p pórustérfogatot a folyadéktérfogatban kifejezett telítési nitrogén adszorpciós kapacitással tekintettük egyenlőnek. A telítési adszorpciós kapacitást úgy kaptuk, hogy az adszorpciós izoterma $p/p_0=0,35-0,85$ közötti lineáris szakaszát a Gurvitsch szabály szerint [84] az adszorbeált térfogat tengelyig extrapoláltuk. A cseppfolyós nitrogén moltérfogataként a $34,68 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [85] értéket fogadtuk el.

A mezopórus méret és a pórustérfogat alapján az elsődleges mezopórusok fajlagos felülete, (S_d) a Franke [86] által javasolt összefüggéssel becsülhető:

$$S_d = 4 V_p / W_d.$$

Ezek értékek, az irodalom szerint pontosabban adják meg a pórusok felületét, mint a nem porózus anyagokra érvényes BET összefüggés.

Az adszorpciós mérések a SZTE Környezet- és Alkalmazott Kémiai Tanszékén készültek.

4.3.4 Transzmissziós elektronmikroszkópia és pásztázó elektronmikroszkópia

Az alacsonyabb felbontású TEM felvételek Philips CM10 típusú, míg a nagyobb felbontásúak Philips CM20 Twin típusú elektronmikroszkóppal készültek 200 kV gyorsító feszültség alkalmazásával. A mintákat az egyedi szemcsék vizsgálatához metanolban szuszpendáltuk, majd a szénborítású réz tárgylemezre cseppentettük és száradni hagytuk. A felvételek a SZTE Patológiai Tanszékén készültek.

4.3.5 Infravörös spektroszkópia

A minták Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiai vizsgálatát Nicolet Compact 400 típusú spektrométerrel végeztük. Préseléssel $2-3 \text{ mg/cm}^2$ vastagságú, önálló lemezeket készítettünk, (kb. 150 bar nyomást alkalmazva), majd mintáinkat a speciálisan kialakított mérőcellában [87] *in situ* kezeltük elő, általában 250°C -on, nagy vákuumban (10^{-3} Pa). A minták állapotát különböző gázokban (hidrogén, oxigén, szén-monoxid) $400-500^\circ\text{C}$ -on történő előkezelés után vizsgáltuk. A Brönsted- és Lewis-savas centrumok kimutatására és a sáverősség vizsgálatára az adszorbeált piridin (Py) infravörös spektroszkópiai vizsgálatát alkalmaztunk. Az eljárás során a megfelelően előkezelt mintára 200°C -on 6 mbar nyomású Py adszorbeáltattunk. A minta visszahűtése után a piridint deszorpcióját 100°C -tól kezdve növekvő hőmérsékleten, nagyvákuumban történő evakuálással végeztük. Minden deszorpciós lépést követően sugárhőmérsékleten vettük fel az adszorbeálva maradt Py spektrumát. A keletkezett átmenetifém specieszek

vizsgálatához az előkezelt mintákra szobahőmérsékleten, különböző nyomásokon (5-900 mbar) szén-monoxidot adszorbeáltattunk. Minden egyes nyomáson meghatároztuk az adszorbeált szén-monoxid spektrumát. A spektrumok 1 cm^{-1} felbontással készültek. Az abszorbancia értékeket 5 mg/cm^2 lemezvastagságra számítottuk át.

4.3.6 Hőmérséklet-programozott redukciós (TPR) vizsgálatok

A minták redukálhatóságát házilag épített TPR készüléket alkalmazva vizsgáltuk. A mérést H_2/Ar (10:90) keverékben, 20ml/p áramlási sebesség mellett végeztük, a hidrogénfogyást hővezetőképességi cellával detektáltuk, a redukció során keletkező vizet pedig szárazjeges csapdával távolítottuk el a gázáramból. A mintákat általában O_2/He (20:80) keverékben kezeltük elő 300°C -on. A készüléket CuO redukálásakor történő hidrogén fogyás mérésével kalibráltuk.

4.3.7 Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok

Meghatározott hőmérsékleten, vákuumban (10^{-1} Pa), vagy különböző gázokban előkezelt minták Mössbauer-spektrumait 25°C és -196°C -on gyűjtöttük konstans gyorsítási módszerrel. A legkisebb négyzetek módszerével végzett sávfelbontás során Lorentz-típusú eloszlásgörbét használtunk. Az izomer eltolódás mértékének megállapítására $\alpha\text{-Fe}$ -t használtunk referencia anyagként. A mérések pontossága $\pm 0,03\text{ mm/s}$. A mintákban kialakult vas specieszek koordinációját a Burns [88] által javasolt szabály szerint próbáltuk azonosítani. Ezek szerint Fe(III) esetében a növekvő szimmetria csökkenti a kvadrupól felhasadási értékeket, míg Fe(II) esetében fordított a tendencia, vagyis a növekvő szimmetria növeli a kvadrupól felhasadás mértékét is. A méréseket és kiértékelésüket Dr. Lázár Károly, az MTA KK IKI munkatársa végezte.

4.3.8 A katalitikus aktivitás vizsgálata

Mintáink redoxi és savas tulajdonságait kétféle katalitikus tesztreakcióban vizsgáltuk. A toluol alkilálását benzil-kloriddal mágneses keverővel és visszafolyó hűtővel felszerelt 100 ml-es gömblombikban, folyadék fázisban 60°C és 80°C -on 100 mmol toluol, 10 mmol benzil-klorid és 0,1 g katalizátor felhasználásával vizsgáltuk. A reakció előrehaladását 1 és 2 óra reakcióidő után vett minta elemzésével követtük. A keletkező termék elegy összetételének és mennyiségének elemzését gázkromatográfiás módszerrel, Supelco SPB-1 típusú kolonnán hajtottuk végre.

A mintákon a szén-monoxid katalitikus oxidációját átáramlásos mikroreaktorban, atmoszférikus nyomáson, on-line analízissel felszerelt rendszerben vizsgáltuk. A méréshez 0,1 g katalizátort használtunk. A CO-ra vonatkoztatott térsebesség $WHSV=1,1\text{ h}^{-1}$ értéke mellett a CO és az O_2 parciális nyomása egyaránt 21 mbar volt. Hígítógázként héliumot alkalmaztunk. A vizsgálat során lineárisan növekvő hőmérséklet mellett tömegspektrométerrel folyamatosan detektáltuk a reakciótermék és a reaktánsok mennyiségét. A konverzió értékét a szén-monoxid fogyásából számítottuk. Tanulmányoztuk továbbá a minták különböző hőmérsékleten és közegben (oxidáló, redukáló) végrehajtott előkezelésének hatását a CO konverziójára.

Az alkilálási kísérletek az SZTE Környezet- és Alkalmazott Kémiai Tanszékén készültek, míg a CO oxidációs vizsgálatok, az MTA Felületkémiai Intézet Szerves Katalízis Osztályán.

5. Eredmények és értékelésük

5.1 Az MCM-41 készítmények kémiai összetétele

A templátmentesített minták kémiai összetételét a 3. táblázat tartalmazza, melyben feltüntettük a szintéziselegy összetételét is. A dolgozatban a minták megkülönböztetésére a Me-MCM-41(x) jelölést alkalmaztuk, ahol Me a beépítésre került fém típusát, az x érték pedig a kémiai elemzéskor kapott tényleges Si/Me értéket jelöli.

3. táblázat Az előállított MCM-41 minták kémiai összetétele

Minta	Me (mmol/g _{izz})	Na (mmol/g _{izz})	Al (mmol/g _{izz})	Izz. veszt. (%)	Si/Me termékben	Si/Me szintézis- elegyben
1. szintézismódszer						
Si-MCM-41	-	0,003	0,033	12,6	∞	-
Fe-MCM-41(139)	0,119	0,008	0,046	10,2	139	200
Fe-MCM-41(77)	0,215	0,017	0,041	14,7	76,5	125
Fe-MCM-41(20)	0,788	0,199	0,033	18,5	20,1	25
Fe-MCM-41(12)	1,254	0,200	0,037	18,3	12,3	12,5
Cu-MCM-41(18)	0,856	0,133	0,035	21,0	18	20
Co-MCM-41(14)	1,101	0,097	0,043	9,0	13,8	20
2. szintézismódszer						
Si-MCM-41	-	0,005	n.m.	15,3	∞	-
Al-MCM-41(20)	-	0,071	0,787	11,6	20,2	20
Fe-MCM-41(113)	0,145	0,007	n.m.	8,6	113,4	100
Fe-MCM-41(52)	0,314	0,007	n.m.	14,9	51,7	50
Fe-MCM-41(24)	0,667	0,006	n.m.	15,7	23,6	20
Fe-MCM-41(15)	1,016	0,005	n.m.	16,6	15,3	15
Cu-MCM-41(45)	0,357	0,013	n.m.	18,6	45,2	50
Cu-MCM-41(25)	0,620	0,105	n.m.	8,1	25,4	25
Co-MCM-41(53)	0,307	0,017	n.m.	13,0	53,0	50
Co-MCM-41(19)	0,822	0,081	n.m.	12,7	18,9	20

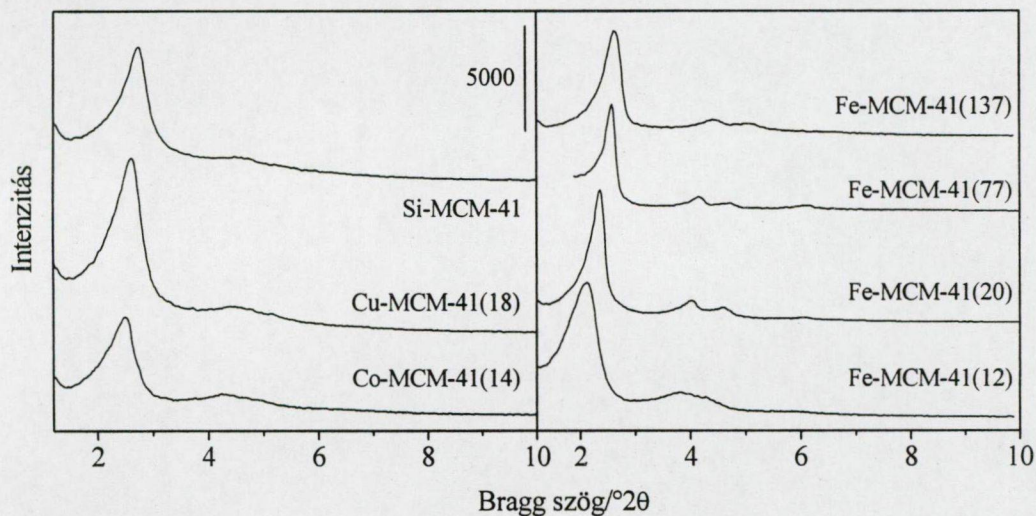
n.m.= nem mérhető

Az 1. szintézismódszerrel készült mintáknál megfigyelhető, hogy a szintéziselegyben magasabb a szilícium/fém arány, mint a termékben. Különösen igaz ez az alacsonyabb vastartalmú mintákra. Ez azt jelenti, hogy a kristályosodás során az adott fém teljes mennyisége beépül a termékbe, de melléktermékként vízzeloldható nátrium-szilikát képződik, melyet a mosáskor eltávolítunk. A nátrium-szilikát képződésére és mosással történő eltávolítására csak a nátronlúgot is tartalmazó szintéziselegyek esetében van lehetőség, az

ammóniát tartalmazó oldatokban az esetlegesen feleslegben maradó szilícium-dioxid amorf fázisként a termékben marad. A 2. szintézismódszer szerint készült mintasorozatban összehasonlítva a szintézis keverékben lévő és a termékben mért fémek mennyiségét, a két érték között jó egyezést találunk.

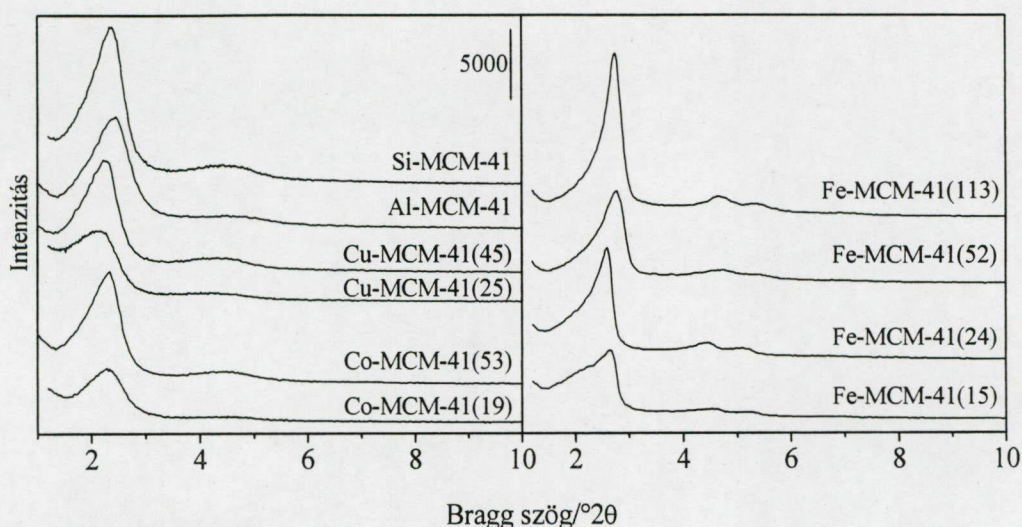
A kémiai elemzések eredményei alapján úgy tűnik, a fémeket sikerült beépíteni a termékekbe. További vizsgálataink célja, hogy megállapítsuk, vajon az így előállított minták szerkezete megfelel-e az MCM-41 szerkezetnek, illetve, hogy a beépített fémionok milyen formában találhatók az anyagban.

5.2 A Fe-, Cu-, és Co-MCM-41 minták szerkezeti és morfológiai tulajdonságai



11. ábra Az 1. szintézismódszerrel előállított MCM-41 minták röntgen pordiffraktogramjai

A különböző szintézis eljárásokkal előállított MCM-41 minták szerkezetét, textúráját és morfológiai tulajdonságait, a szintézis sikerességét a röntgen pordiffrakciós, N_2 adszorpciós és elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményei alapján hasonlíthatjuk össze. Az első és második szintézismódszerrel előállított Si-, Al-, és átmenetifém-tartalmú MCM-41 minták röntgen diffraktogramjai a 11. és 12. ábrán találhatók.



12. ábra A 2. szintézismódszerrel előállított MCM-41 minták röntgen pordiffraktogramjai

A röntgen pordiffrakciós eredményeket értékelve megállapíthatjuk, hogy sikerült mindkét szintézismódszerrel rendezett, „kristályos” MCM-41 mintákat előállítani, a diffraktogramok az MCM-41 anyagokra jellemző intenzív alacsony szögértékű (100) reflexiót és a magasabb felharmonikusokat is mutatják. A két módszerrel előállított Si-MCM-41 és alacsonyabb fémtartalmú minták között lényeges eltérés nem tapasztalható, a gömb morfológiájú anyagok diffraktogramján valamivel nagyobb félérték-szélességű $d_{(100)}$ reflexiók figyelhetők meg. A nagyobb átmenetifém-tartalmú mintáknál az 1. szintézismódszerrel előállított anyagok (pl. Cu-MCM-41(18), Co-MCM-41(14), Fe-MCM-41(12)) nagyobb intenzitású, keskenyebb reflexiókat mutatnak, míg a gömb morfológiájú MCM-41 minták esetében lényegesen alacsonyabb az intenzitás, és a magasabb indexű reflexiók rosszabb felbontásúak. Mindez azt jelenti, hogy ezekben a mintákban a csatornák elrendeződése valószínűleg rövidebb távú periodicitást mutat, mint az 1. módszerrel előállítottakban.

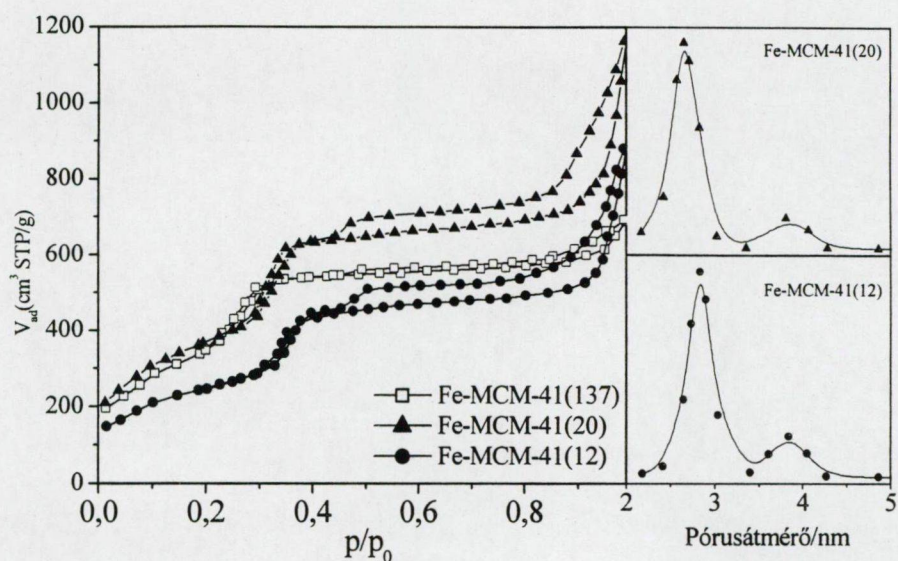
Általánosan igaz, hogy a reflexiók kiszélesedésének jelensége a 2.2.3. fejezetben leírtak szerint a gömb alakú morfológiából következik, mivel az ilyen felépítésű krisztallitokban csak rövidebb távú rendezettség alakulhat ki. Másrészt, a nagyobb fémtartalmú minták esetén tapasztalható intenzitáscsökkenést, a rendezettség romlását valószínűleg az okozza, hogy a szilíciumnál nagyobb átmérőjű fémionok beépülése a Si-O kötésnél hosszabb fém-oxigén kötések kialakulását eredményezi, ami feszültséget okozva a szilikátrácsban, gátolja a szilikát anionok szabályos összekapcsolódását.

Az elmondottakat bizonyítja, ha megvizsgáljuk a cellaparaméter változását a beépített fémtartalom függvényében. A vastartalmú mintáknál mindkét sorozatnál megfigyelhető a

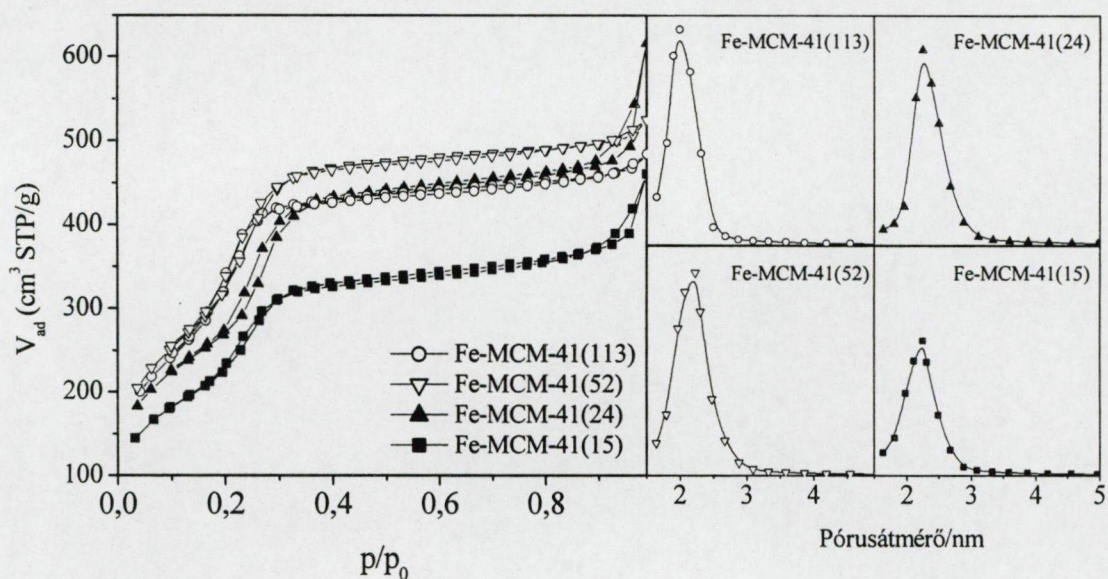
cellaparaméter csökkenése a Si/Fe arány növekedésével, de a réz- és kobalttartalmú mintáknál is felfedezhető ez az összefüggés. (Az MCM-41 minták röntgendiffrakciós és felületi jellemzőit a 4. táblázat tartalmazza.) A hidrotermális szintézissel készült minták esetében ez a csökkenés közel 1 nm nagyságrendű, míg a gömb morfológiájú mintáknál ez az érték csak néhány tized nanométer. Ez a megfigyelés azt támasztja alá, hogy a bevitt fémionok legalább egy része beépült a szilikátvázba, megváltoztatva annak szerkezeti tulajdonságait. A beépíthető fém mennyiségének az szab korlátot, hogy milyen mértékű káros hatást gyakorol a szerkezetre, ugyanis magasabb fémtartalomnál jelentősen csökken a csatornák szabályos hexagonális elrendeződése, az anyag rendezetlenebbé válik. Ez a határ a réz- és kobalttartalmú minták esetében kb. 4 tömeg % (Si/Me=20), míg a vastartalmú mintáknál 8 tömeg % (Si/Fe=12) körüli értéknél van.

A röntgendiffraktogramokat nagyobb szögeknél vizsgálva ($3-60^\circ 2\theta$) megállapíthattuk, hogy egyetlen esetben sem találtunk röntgendiffrakcióval kimutatható méretű fém/fémoxid krisztallitok jelenlétére utaló reflexiókat.

A röntgendiffrakciós eredmények alapján levont következtetéseket alátámasztják a N_2 adszorpció izotermákból számított felületi jellemzők is. A 13. és 14. ábrán a vastartalmú minták N_2 adszorpció izotermái láthatók, míg az adszorpció izotermából számítható fajlagos felület és pórusátmérő értékeket a 4. táblázat tartalmazza. Az adatokból megállapítható, hogy mindkét módszerrel sikerült magas fajlagos felületű és nagy pórustérfogatú anyagokat előállítani, melyekre a IUPAC nomenklatura szerinti IV. típusú adszorpció izoterma jellemző, 0,3-0,4 relatív nyomásnál jelentkező kapillárkondenzációs lépcsővel. A gömb morfológiájú minták csekély histerézist mutatnak a kapilláris kondenzációnak megfelelő lépcsőnél, míg az 1. szintézismódszerrel előállított anyagok közül histerézis a nagyobb vastartalmú mintáknál a $p/p_0=0,5-1$ tartományban figyelhető meg (13. ábra). Utóbbi histerézishurok leginkább a IUPAC nomenklatura szerinti H3-H4 típusok közötti átmenetnek felel meg [85]. Hasonló izotermát kaptak Al-MCM-41 anyagok vizsgálatakor Mou és munkatársai [89]. Ziolk [90], valamint Hartmann [91] hidrotermális módszerrel előállított Fe-MCM-41 mintáknál tapasztaltak hasonló histerézis jelenséget. A korábbi irodalom szerint ilyen típusú histerézist a szemcsék közötti résszerű mezopórusok okoznak, például pillérezett anyagok esetén [92]. Mou és munkatársai [89] vékonyréteg TEM vizsgálataik alapján viszont azt találták valószínűbbnek, hogy a jelenség a csatornák között kialakult, szabálytalan alakú 5-30 nm átmérőjű szerkezeti hibahelyek miatt tapasztalható.



13. ábra A hidrotermális szintézissel készült Fe-MCM-41 minták N₂ adszorpciós izotermái és pórusméret eloszlása (1 cm³ STP = 1 cm³, 0°C-os, 1 bar nyomású gáz)



14. ábra A gömb morfológiájú Fe-MCM-41 minták N₂ adszorpciós izotermái

A két hiszterézis ágnak megfelelő adszorbeált térfogatok különbsége a hibahelyek által generált másodlagos mezopórusok térfogatát adja meg. Említett szerzők szerint a csatornák között kialakult rések és másodlagos mezopórusok elősegítik a jobb anyagtranszportot, miáltal hatásosabb katalizátorokat nyerhetünk. Eredményeik az etil-benzol dehidrogénezési reakciójában alátámasztani látszanak fenti elképzeléseiket.

Az általunk előállított Fe-MCM-41 minták pórusméret eloszlásából is jól látható, hogy egy nagyobb átmérőjű (3,8-4,0 nm) maximum is jelentkezik. Az előzőeknek megfelelően

ez arra utal, hogy a beépített vas miatt kissé rendezetlenebb szerkezetben a templát eltávolításakor a pórusok fala átszakadhat, miáltal nagyobb átmérőjű mezopórusos üregek, rések keletkezhetnek.

A N_2 adszorpciós izotermák elemzése is alátámasztja a röntgendiffrakciós módszerrel kimutatott jelenséget, miszerint a fémtartalom növekedésével csökken a minták rendezettsége. Erre utalnak a fémtartalom növekedésével csökkenő fajlagos felület értékek és a növekvő falvastagságok.

Az első módszerrel előállított Fe-MCM-41 mintáknál a fajlagos felület értéke folyamatosan csökken, a falvastagság pedig nő a beépített vastartalom növekedésével. Mégis a legnagyobb pórustérfogata a Fe-MCM-41(20) mintának van, mivel ennek a mintának a legnagyobb a cellaállandója és pórusátmérője.

A gömb morfológiájú mintáknál is megfigyelhető a fajlagos felület kismértékű csökkenése vastartalommal, azonban ezek a minták az általunk optimalizált szintézis-összetétel és megváltoztatott szintéziseljárás (késleltetett kristályosodás) miatt olyan nagy rendezettségűek, hogy számottevő falvastagodás, és a szerkezet periodicitásának számottevő csökkenése a Si/Fe=15 arányig nem tapasztalható. A pórusátmérő a cellaparaméterrel párhuzamosan kissé növekszik, ezáltal a falvastagság állandó marad. Összességében elmondható, hogy a Si/Fe=113, 52 és 24 minták szerkezete és felületi tulajdonságai nagyon hasonlóak, csak a Fe-MCM-41(15) mintánál tapasztalható lényeges szerkezeti romlás.

A különböző módszerekkel számolt pórusátmérőket és falvastagságokat összevetve megállapíthatjuk (4. táblázat), hogy az általunk előállított mintákra is igaz, az általános megfigyelés, hogy a BJH módszer kb. 1 nm-rel alábecsüli a pórusok átmérőjét, és ezáltal a falvastagság értékek nagyobbak adódnak. A fal vastagságának kérdése különösen fontos az izomorfán szubsztituált minták esetében, ugyanis az alapvetően befolyásolja a fém-ionok beépülésének módját, az aktív centrumok elérhetőségét. Az MCM-41 anyagok pórusfala a korábbiakban elmondottak szerint amorf, nem valamilyen szimmetria szerint periodikus az SiO_4 tetraéderek elrendeződése, tehát nem minden atom helyezkedik el valamilyen csatornához közeli helyen, mint például a zeolitokban. Elég vastag fal, és a szerkezetbe könnyen beépíthető heteroelem esetén bekövetkezhet a helyettesítő elemek „eltemetődése”, vagyis, hogy azok nem a csatornák felületéhez közeli helyeken, hanem

4. táblázat Az előállított MCM-41 minták szerkezeti és felületi jellemzői

Minta neve	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	S_{BET} (m ² /g)	Φ_{BJH}^1 (nm)	WTH(I) ² (nm)	V_p (cm ³ /g)	W_d^3 (nm)	WTH(II) ⁴ (nm)	S_d^5 (m ² /g)
1. szintézismódszer									
Si-MCM-41	3,36	3,88	-	-	-	-	-	-	-
Fe-MCM-41(137)	3,38	3,90	1743	2,43	1,47	0,794	3,27	0,63	971,4
Fe-MCM-41(77)	3,41	3,93	-	-	-	-	-	-	-
Fe-MCM-41(20)	3,80	4,38	1397	2,66	1,72	0,891	3,75	0,63	950,4
Fe-MCM-41(12)	4,16	4,80	894	2,83	1,97	0,642	3,86	0,94	665,3
Cu-MCM-41(18)	3,40	3,92	1573	2,18	1,74	0,525	3,02	0,90	695,4
Co-MCM-41(14)	3,53	4,08	1292	2,43	1,65	0,651	3,29	0,79	791,5
2. szintézismódszer									
Si-MCM-41	3,71	4,28	1152	2,40	1,89	0,554	3,33	0,95	665,5
Al-MCM-41(20)	3,59	4,15	1472	2,26	1,88	0,436	3,05	1,10	571,8
Cu-MCM-41(45)	3,73	4,31	972	2,40	1,91	0,491	3,26	1,05	602,5
Cu-MCM-41(25)	4,05	4,68	639	2,41	2,26	0,346	3,23	1,45	428,5
Co-MCM-41(53)	3,56	4,11	1078	2,36	1,75	0,526	3,16	0,95	665,8
Co-MCM-41(19)	3,83	4,42	833	2,30	2,12	0,432	3,24	1,18	533,3
Fe-MCM-41(113)	3,32	3,83	1644	2,06	1,77	0,631	3,07	0,76	822,1
Fe-MCM-41(52)	3,37	3,89	1493	2,15	1,74	0,690	3,17	0,72	870,6
Fe-MCM-41(24)	3,47	4,01	1270	2,31	1,70	0,622	3,20	0,81	777,5
Fe-MCM-41(15)	3,39	3,91	1150	2,19	1,72	0,466	2,92	0,99	638,3

¹ a BJH módszerrel számolt pórusméret-eloszlás maximuma, ² falvastagság (I)= $a_0 \cdot \Phi_{BJH}$,

³ az elsődleges mezopórusok átmérője (Lsd. 4.3.3. pont), ⁴ falvastagság (II)= $a_0 \cdot W_d$, ⁵ $S_d = 4 V_p / W_d$

a falba beágyazódva, adszorptívum molekulák számára elérhetetlen helyen találhatók. A katalizátor előállítását célzó szintézisek során ezért törekednünk kell a minél rendezettebb szerkezet és a minél kisebb falvastagság elérésére, hogy a beépített helyettesítő atomok minél nagyobb hányada legyen katalitikusan aktív helyen. A geometriai módszerrel számolt falvastagság értékek mintáink esetében 1 nm körüliek, ami jó egyezést mutat az irodalomban reálisnak ítélt mérettel, ez alól kivételt csak egyes Fe-MCM-41 minták képeznek. Ezekben a jó rendezettségű mintákban a fal vastagsága 0,7 nm körüli érték, ami Sayari és munkatársai szerint [19] az MCM-41 anyagok szerkezeti stabilitásának alsó határához van közel. Ennél kisebb falvastagságot sem a szimulált röntgendiffrakciós, sem TEM vizsgálatokkal nem sikerült valószínűsíteni. Tehát a geometriai módszerrel kalkulált 0,7 nm-nél kisebb falvastagság aligha lehet valós. A kapott 0,7 nm-nél kisebb falvastagságok a geometriai módszer korlátozott alkalmazhatóságára utalnak.

Az elsődleges mezopórusok fajlagos felületére számított értékeket (S_d) összehasonlítva a BET módszerrel mért eredményekkel azt találjuk, hogy az előbbiek jóval kisebbek. Ennek az lehet az oka, hogy a geometriai módszer csak a hengeres pórusok mértani felületét adja meg, a felületi egyenetlenségek, a nem kristályos falban kialakuló mikropórusos csatornák jelenlétét nem veszi figyelembe.

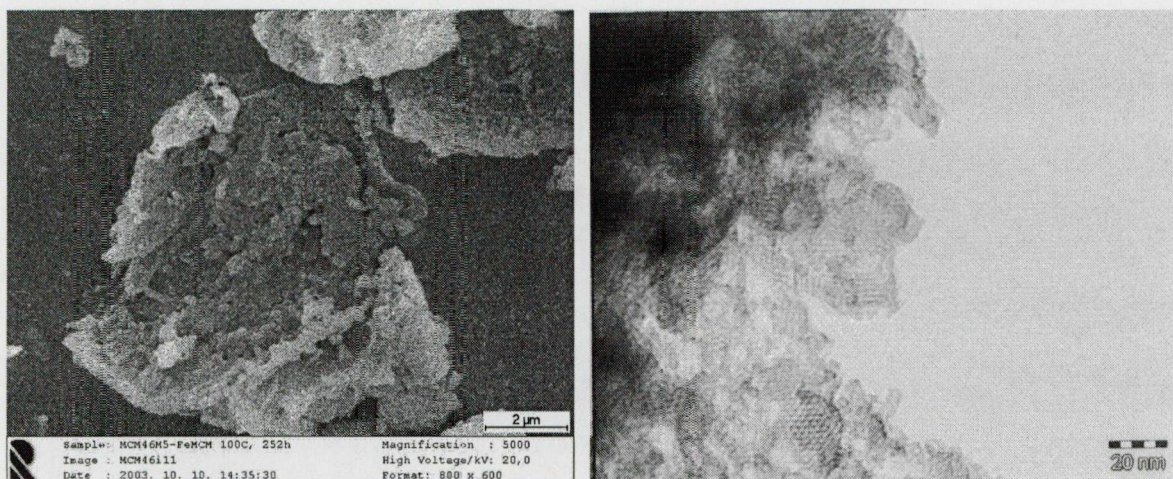
A különböző módszerrel szintetizált MCM-41 anyagok szerkezeti és felületi tulajdonságairól korábban megállapított tényeket a transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópos eredmények is teljes mértékben alátámasztják. A első, hidrotermális szintézismódszerrel előállított minta elektronmikroszkópos felvételei a 15. ábrán láthatóak. A felvételen megfigyelhető, hogy a minta nem jellemezhető szabályos morfológiával, alakatlan, agglomerálódott szemcsékből áll. A nagyfelbontású TEM felvételen jól látható a csatornák szerkezete.

A 2. módszerrel szintetizált minták közül a Si- és Cu-MCM-41 anyagok pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételein jól megkülönböztethető az egyes szemcsék 200-600 nm átmérőjű kör alakú vetülete (16. ábra). Mivel a szemcsék a 30°-kal megdőntött felvételen is kör alakúnak bizonyultak, valószínűsíthető, hogy a minta gömb alakú szemcsékből áll.

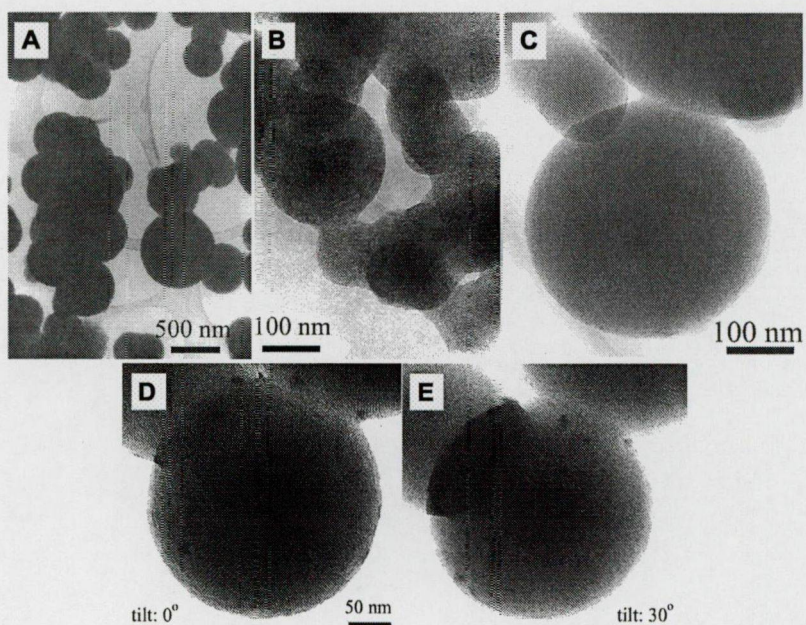
A kis vastartalmú mintát is szabályos, viszonylag nagyméretű gömb alakú szemcsék alkotják, azonban azoknál a mintáknál, ahol a röntgendiffrakciós és N_2 adszorpciós mérések azt mutatták, hogy a szerkezeti rendezettség csökkent (pl. Fe-MCM41(15)), a szemcsék mérete is lecsökkent, az alakjuk megváltozott, szabálytalanná, néha elliptikussá vált (17. ábra).

A nagyobb rendezettségű Si-MCM-41 minta nagyfelbontású TEM felvételén (18. ábra) jól megfigyelhető a részecske szerkezete, a csatornák elrendeződése, mely alapján következtetéseket vonhatunk le a gömb alakú részecskék felépítésével és keletkezési mechanizmusával kapcsolatban.

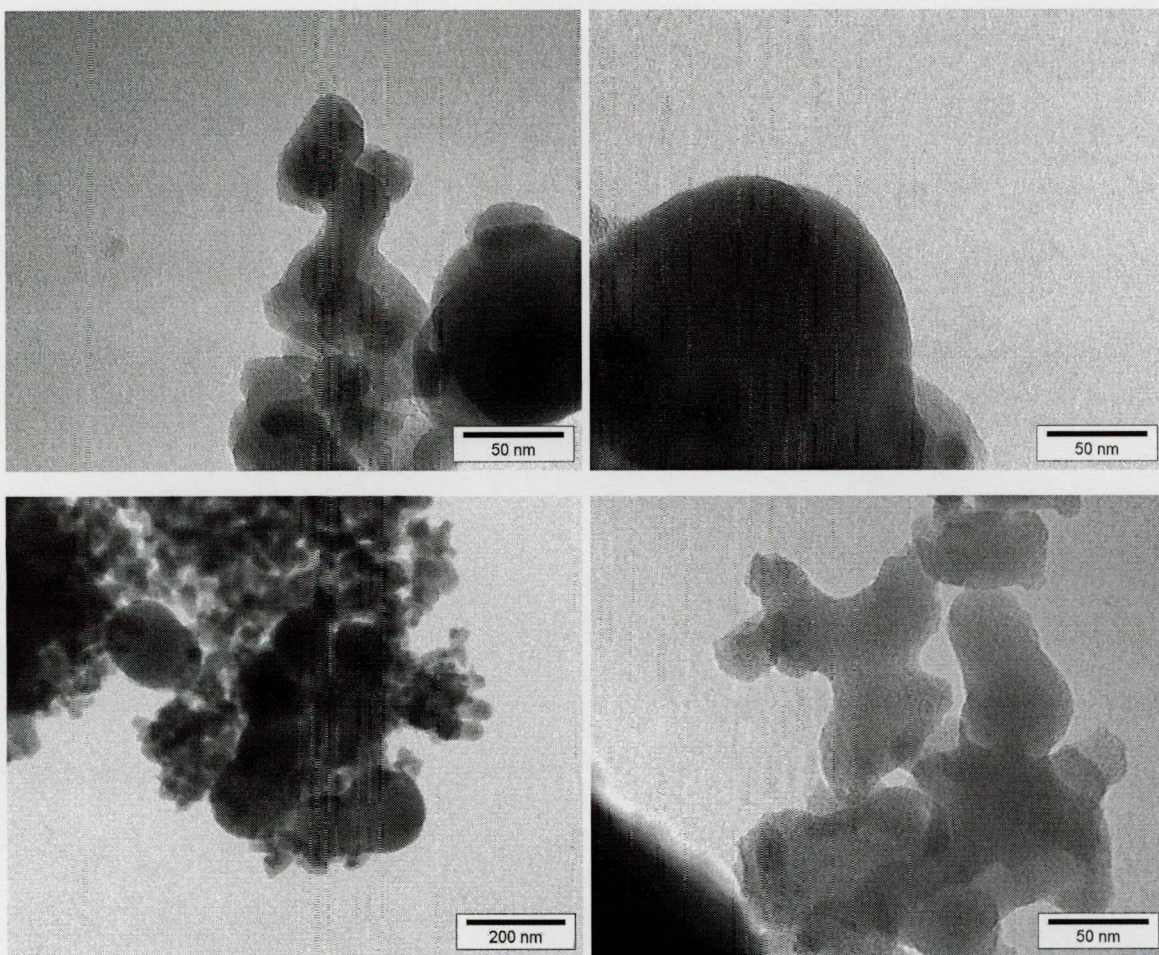
Az ábrán világosan látható, hogy pórusok sugárirányban párhuzamos szigeteket alkotva kapcsolódnak egymáshoz, az egyes párhuzamos részek pedig egyre rövidülő csövek beékelődése, vagy megvastagodott falú csövek keletkezése által képesek a gömb felületének megfelelő görbületi sugarat kialakítani. Ez azt feltételezi, hogy a szintézis során különböző hosszúságú rúd-micelláknak kell kialakulnia, ami általában energetikailag nem kedvezményezett folyamat. Valószínűleg a szintéziselegyhez adagolt alkohol teszi ezt lehetővé, egyrészt lassítva a kristályosodást, másrészt befolyásolva a különböző hosszúságú rúdmicellák növekedését. Ez a szerkezeti felépítés egyben azt is feltételezi, hogy a csövek egyik végükön zártak. A TEM ábrákat figyelmesen megvizsgálva megfigyelhető a Lebedev [50] által felfedezett jelenség, hogy a gömb szemcsék középső része nem hexagonális szimmetriájú, inkább az MCM-48-ra jellemző köbös elrendeződést mutat.



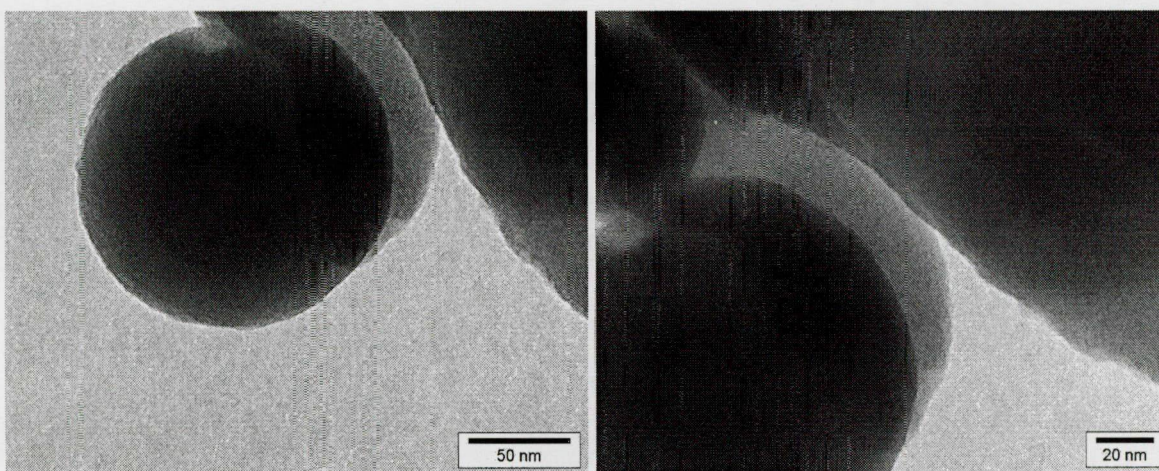
15 ábra Az 1. szintézismódszerrel készült Fe-MCM-41(20) minta pásztázó elektronmikroszkópos és TEM felvételei



16 ábra. Gömb morfológiájú MCM-41 minták SEM felvételei
(A) Si-MCM-41, (B) Cu-MCM-41(45), (C) Fe-MCM-41(113), a Cu-MCM-41
minta 30°-os döntés után (D-E).

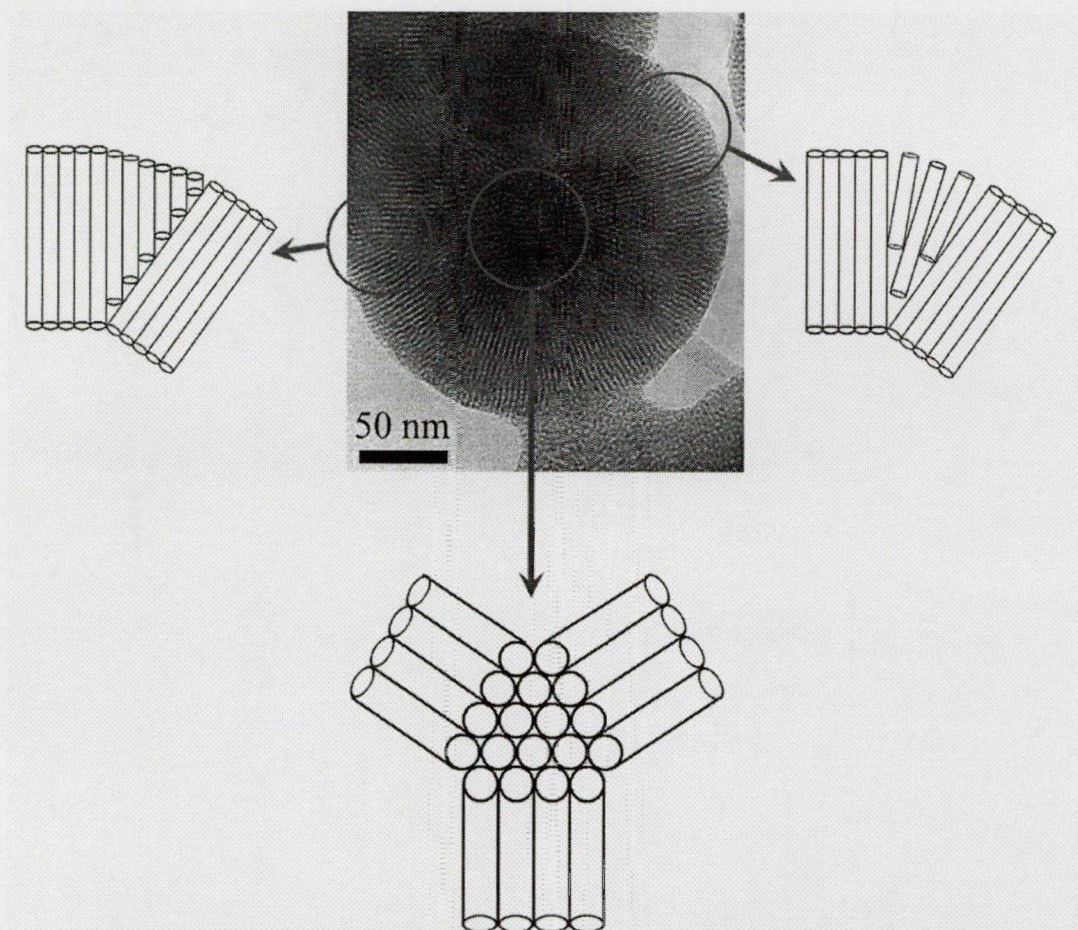


A



B

17. ábra Az Fe-MCM-41(15) (A) és az Fe-MCM-41(113) (B) minta TEM felvételei



18. ábra A gömb morfológiájú Si-MCM-41 minta nagyfelbontású TEM felvétele és a szerkezeti felépítés modellje

5.3 Az Al-, Fe-, Cu-, és Co-MCM-41 minták savassága

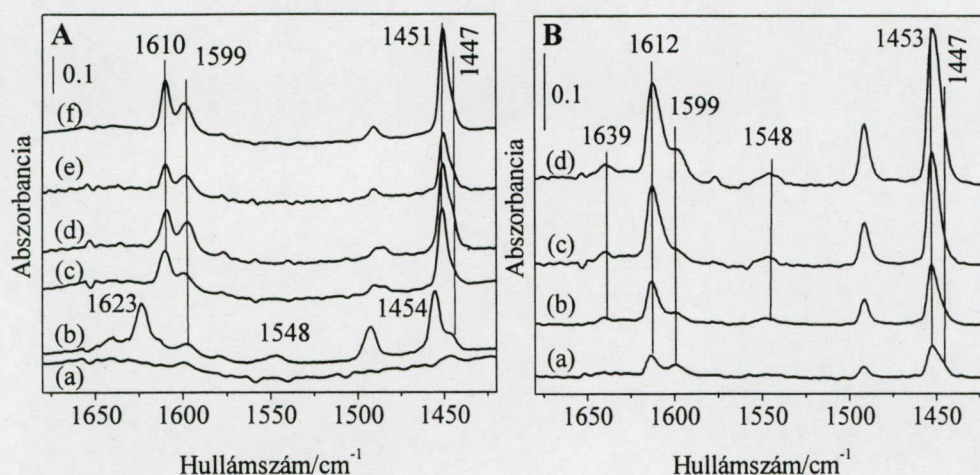
A zeolitok savasságának vizsgálatakor gyakran alkalmazott eljárás az adszorbeált piridin (Py) infravörös spektrumának vizsgálata. A piridin a savas centrum minőségétől függően többféle módon kötődhet a felülethez:

- (i) A Brönsted-savas centrumok protonálhatják az erősen bázikus piridint, piridínium-iont képezve. A protonált piridin 19b gyűrűrezgése 1540 cm^{-1} körüli értéknél ad karakterisztikus abszorpciós sávot,
- (ii) A Py molekulában lévő nitrogén szabad elektronpárja Lewis savas centrumokkal koordinációs kötést alakíthat ki. A koordináltan kötött Py 19b gyűrűrezgése az $1440\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ tartományban található,
- (iii) A Py a szilikátok gyengén savas (terminális és hidrogénhid-kötésű) SiOH csoportjaihoz gyenge hidrogénhidas kötésen keresztül kapcsolódhat. Az így kapcsolódó Py infravörös abszorpciós sávja $1440\text{--}1147\text{ cm}^{-1}$ -nél található [93].

Az elmondottaknak megfelelően Py adszorpciós vizsgálatokkal ki lehet mutatni a különböző típusú savas helyeket, míg a Py deszorpciós hőmérsékletének meghatározásával a sáverősségre vonatkozóan kaphatunk információkat.

Tapasztalataink szerint, a Py $1600\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkező 8a és 8b jelű gyűrűrezgési sávjait is érdemes vizsgálni, mert ezek a 19b sávval együtt változnak. Az ebben a tartományban tapasztalható nagyobb hullámszám különbségeknek köszönhetően a különböző sáverősségű Lewis-savas specieszek jobban megkülönböztethetőek, mint az alacsonyabb hullámszámnál jelentkező 19b sávok alapján.

Vizsgálataink alapján elmondhatjuk, hogy a templátmentesített, dehidratált MCM-41 mintákon adszorbeált Py spektrumain is megjelennek, a zeolitoknál megfigyelt Py sávok. Mivel a kétféle szintézismódszerrel előállított minták spektrumaiban lényeges különbséget nem tapasztaltunk, a 19. ábrán csak a gömb morfológiájú minták FTIR spektrumait mutatjuk be. Meg kell azonban említenünk, hogy a hidrotermális módszerrel előállított Fe-MCM-41 minták, a szintéziselegy erősen alkálikus, nátronlúgos közege miatt, a szintézist követően viszonylag magas nátrium tartalmúak (ld. 3. táblázat), ezért Brönsted savas centrumokat csak az ammóniával ioncserélt, H-formájú mintákban tudtuk kimutatni.



19. ábra A gömb morfológiájú MCM-41 mintákon adszorbeált Py FTIR spektrumai
A-(a) Si-MCM-41, (b) Al-MCM-41, (c) Cu-MCM-41(45), (d) Cu-MCM-41(25), (e) Co-MCM-41(53), (f) Co-MCM-41(19); (Py deszorpció 100°C)
B-(a) Fe-MCM-41(113), (b) Fe-MCM-41(52), (c) Fe-MCM-41(24), (d) Fe-MCM-41(15),
 (Py deszorpció 150°C)

A csak szilíciumot tartalmazó mintában nem mutatható ki sem Brönsted-, sem Lewis-savas centrum, de az IR spektrumon megfigyelhetők az SiOH csoportokhoz hidrogénkötéssel kapcsolódó Py 1447/1599 cm^{-1} -nél jelentkező gyenge sávjai. Ezekről a helyekről a Py túlnyomó része már igen alacsony hőmérsékleten (150°C-on) deszorbeálódik. Az említett gyenge sávok az összes többi minta spektrumán megtalálhatók. Brönsted savas centrumokat (1548 cm^{-1}) csak az alumíniumot és a nagyobb mennyiségű vasat tartalmazó minták esetében találtunk, ami arra utal, hogy ezek a háromértékű elemek képesek az MCM-41 típusú szilikátvázba a zeolitokhoz hasonlóan tetraéderes környezetbe is beépülni. A tetraéderes környezetbe beépült fématom második szomszédja lehet négy szilícium atom, vagy Tuel [71] feltételezése szerint, három szilícium atom és egy vízmolekula. Utóbbi esetben a tetraéder szimmetriája torzult.

A moláris abszorpciós koefficiens ismeretének hiánya miatt a Brönsted-savas OH-csoportok mennyisége nem számítható közvetlenül a piridínium sáv intenzitásából. Mégis a gyenge, 1548 cm^{-1} -nél található sáv – összehasonlítva az azonos mennyiségű vázalumíniumot tartalmazó zeolitok megfelelő sávjával – azt jelzi, hogy az MCM-41 mintákban a Brönsted savas hidroxil csoportok mennyisége lényegesen kevesebb lehet, mint amit az alumínium-, vagy vastartalom indokolna. A Brönsted-savas helyeken kötött Py az Al-MCM-41 mintákról kb. 300-350°C-on, a Fe-MCM-41 mintákról 250-300°C-on

teljes mennyiségben deszorbeálódik. Összehasonlításként megjegyezzük, hogy a magas Si/Al arányú zeolitokról 400°C-os evakuáláskor sem deszorbeálódik teljesen a Brönsted-savas helyekhez kötött Py. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a Fe-MCM-41 gyengén savas, az Al-MCM-41 pedig viszonylag erősebben savas OH csoportokat tartalmaz, noha az utóbbiak sűrűsége sem éri el a H-zeolitokét. A Fe-MCM-41 minták kevésbé savas karaktere magyarázható az Al-O-nál hosszabb Fe-O kötéssel, mely az OH kötés erősségének növekedését, illetve polarizációjának csökkenését eredményezi. További ok lehet az, hogy a Fe^{3+} ionok elektron akceptor tulajdonsága gyengébb, mint az Al^{3+} ionoké, ami azt jelenti, hogy a Fe-MCM-41 szerkezeti OH-csoportjaiban a hidrogén atomon a parciális pozitív töltés kisebb, mint az Al-MCM-41 OH-csoportjainak hidrogénjén.

A savas centrumok piridin adszorpciójával történő vizsgálatát az MCM-41 anyagok falvastagsága is befolyásolja, mivel a piridin molekula csak a számára hozzáférhető Brönsted- vagy Lewis-savas helyekkel tud kapcsolatba lépni, azaz elsősorban azokkal melyek az elsődleges pórusok felszínén helyezkednek el. A fal belsejében esetleg előforduló centrumok hozzáférhetőségi problémák miatt a Py adszorpciós módszerrel nem mutathatók ki, következésképpen a Py sáv intenzitása nem feltétlenül arányos a beépült fémionok mennyiségével.

A Fe-MCM-41-ről közzétett szakirodalomban mindössze két közlemény foglalkozik Py adszorpciós savasság vizsgálattal. He és munkatársai [94] hidrotermálisan előállított Al-, La- és Fe-MCM-41 mintákat vizsgáltak. Az általunk tapasztaltakkal ellentétben azt állapították meg, hogy a vastartalom növekedésével csökkent a mintákban mind a Lewis-, mind a Brönsted-savas centrumok száma. Alumínium tartalmú mintáikban fordított tendenciát tapasztaltak. Eredményeiket azzal magyarázták, hogy a termékben a vastartalommal együtt nő a szilikátvázból a templátmentesítés során kilépő vas-specieszek mennyisége. Ebből az érvelésből legfeljebb változatlan sávintenzitás következhet, de semmiképpen nem magyarázza az intenzitáscsökkenést. A szerzők adataikat transzmittancia értékekkel ábrázolták. Valószínűnek látszik, hogy a téves következtetéseik forrása a különböző vastagságú filmekben felvett spektrumok azonos filmvastagságra normálásával elkövetett számítási hiba.

Kosslik és munkatársai [95] Al-, Ga- és Fe-MCM-41 minták savasságát vizsgálták. Mindhárom mintán kimutattak Lewis- és Brönsted-savas centrumokat is. Megállapították, hogy a Fe-MCM-41 minták tartalmazták a legkevesebb és leggyengébben savas Brönsted centrumokat. Ezt azzal magyarázták, hogy a vas jelentős része vázon kívül, a csatornában negatív váztöltést kompenzáló kationként található.

Az általunk előállított vastartalmú minták spektrumaiban, a Lewis-savasán kötött Py intenzív sávjai is megtalálhatók az $1453/1612\text{ cm}^{-1}$ hullámszám értékeknél. Ezek a zeolitokhoz hasonló kationos pozíciókat elfoglaló, vagy a rácshoz oxigéneken keresztül egyéb módon (pl. trigonálisan) kapcsolódó vasionok és a piridin kölcsönhatásából származnak. A sávok intenzitása a vastartalommal arányosan növekszik, akárcsak a Brönsted-savas centrumokon kialakuló piridínium-ionokhoz rendelhető sávoké. A Cu-és Co-MCM-41 mintákon csak Lewis-savas centrumok mutathatók ki, és míg a kobalttartalom növekedésével nő a kobalt-ionokhoz koordinatív kötéssel kapcsolódó Py sávja, addig a kétféle réztartalmú minta spektruma között nem látni lényeges különbséget. A szorpciós helyek hozzáférhetősége miatt a kapott jel nem mindig arányos a mintában található fémionok mennyiségével. Azonban a Cu-MCM-41 mintáknál a jelenség inkább a kétértékű fém korlátozott mértékű beépülésére vezethető vissza.

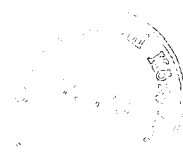
A kobalt- és réztartalmú minták esetében megfigyelhető, $1447/1599\text{ cm}^{-1}$ értéknél jelentkező intenzív sávok valószínűleg nem csak az SiOH csoportokkal történő Py kölcsönhatásból származnak. A zeolitok gyengén Lewis-savas, egyértékű kationjaihoz (Na^+ , K^+) koordinatíván kötődő Py sávját is ennél a hullámszámnál azonosították [96]. Mivel a nagyobb fémtartalmú réz és kobalt MCM-41 minták közel 0,1 mmol nátriumot tartalmaznak (ami valószínűleg a szintézisben használt fémsók szennyezéseként került a mintába) nem zárható ki, hogy ezek a sávok részben a nátrium specieszeken adszorbeálódó Py-hez rendelhetők. Ezekről a gyengén savas centrumokról a Py már ugyanúgy 150°C -on deszorbeálható, mint az SiOH csoportokról, tehát a sáv deszorpciós hőmérséklete alapján sem különböztethető meg az SiOH-hoz kötődő Py sávjától.

A Py 200°C -os evakuálást követően mért infravörös abszorpciós sávjainak területét, mint a minták savasságának jellemzőjét, az 5. táblázatban tüntettük fel. Természetesen ezek az értékek mennyiségileg szigorúan nem hasonlíthatók össze, mivel a mennyiségi összehasonlításhoz a különböző Lewis- és Brönsted-savas centrumoknál más-más moláris abszorpciós koefficienssel kellene számolni. Alkalmasak viszont az azonos típusú minták összehasonlításához, és hasznukat vehetjük a katalitikus eredményeink értékelésekor.

5. táblázat A gömb morfológiájú MCM-41 minták savassága

Minta	Fém tartalom (mmol/g _{izz})	A _{int} (Brönsted)	A _{int} (Lewis)
Al-MCM-41(20)	0,787	0,097	1,136
Cu-MCM-41(45)	0,357	n.m.	1,697
Cu-MCM-41(25)	0,620	n. m.	1,449
Co-MCM-41(53)	0,307	n.m.	1,116
Co-MCM-41(19)	0,822	n. m.	1,529
Fe-MCM-41(113)	0,145	0,033	0,336
Fe-MCM-41(52)	0,314	0,048	0,662
Fe-MCM-41(24)	0,667	0,135	1,233
Fe-MCM-41(15)	0,991	0,203	1,979

n.m.= nem mérhető



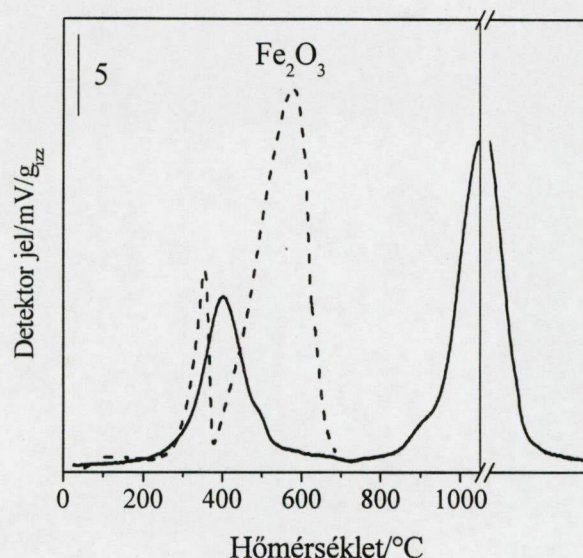
5.4 Az átmenetifém-tartalmú MCM-41 minták redoxi sajátosságai

A különböző módszerrel előállított vas-, réz- és kobalttartalmú MCM-41 minták redoxi tulajdonságait elsősorban hőmérséklet programozott redukciós vizsgálatok (TPR) alapján értelmeztük, de a különböző töltésű fémionok megkülönböztetésére, néhány esetben, az adszorbeált piridin infravörös sávjai is alkalmasnak bizonyultak.

5.4.1 A Fe-MCM-41 minták redoxi tulajdonságai

Az eddigi vizsgálatokból úgy tűnik, hogy a vas jelentős része valamilyen módon az MCM-41 szerkezethez kapcsolódik. A vas beépülés egyik szélső esetét az jelentené, ha minden vasatom, ugyanúgy mint a zeolit szerkezetben tetraéderes pozíciót foglalna el. Ilyen esetben az lenne várható, hogy mint a Fe-ZSM-5-ben, a vas egyáltalán nem lenne redukálható. A másik véglet az lenne, ha a vas különálló fázisként, esetleg a csatornában elhelyezkedve, vas-oxid klaszterekként lenne jelen. Ebben az esetben a tömbi vas-oxid fázisnál is alacsonyabb hőmérsékleten, fémes állapotig történő redukciót várhatnánk. Ezzel szemben az általunk előállított, oxigénben 350°C előkezelt minták jellegzetes, két, jól elkülönülő csúcsot adnak. Az alacsonyabb hőmérsékletű (250-560°C) csúcs maximuma 400°C körül található, míg a magasabb hőmérsékletű (700-1050°C) 1000°C-nál (20. ábra). A görbe alatti területből számított hidrogénfogyást összehasonlítva a termékben található vas-ionok mennyiségével, azt találjuk, hogy az első csúcs alatti terület a legtöbb minta esetében kissé kevesebb mint egy, vagy közel egy elektron átmenetnek felel meg. Vagyis 700°C-ig, részben vagy teljesen valószínűleg csak a Fe(III)→Fe(II) átalakulás történik meg (6. táblázat). A teljes görbe alatti terület megfelel a fémes állapotig történő redukciónak, de ez a folyamat olyan magas hőmérsékleten fejeződik be, ahol már a szerkezet teljesen összeomlik. Az ábrán feltüntettük a kristályos hematit TPR görbéjét is. A hematit 650°C-ig két lépcsőben teljesen fémmé redukálódik. Az első csúcs alatti terület ebben az esetben a vegyes oxid (Fe₃O₄) képződéséig történő redukciónak felel meg.

A különböző mennyiségű vasat tartalmazó, gömb morfológiájú minták TPR görbéinek alacsony hőmérsékletű része a 21. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy a görbe alatti területek arányosan nőnek a bevitt vas mennyiségével. A számított hidrogénfogyás minden minta esetében megközelíti, a nagyobb vastartalmú mintáknál kis mértékben túl is lépi a Fe(II) állapotig történő redukcióhoz szükséges mennyiséget (6. táblázat).



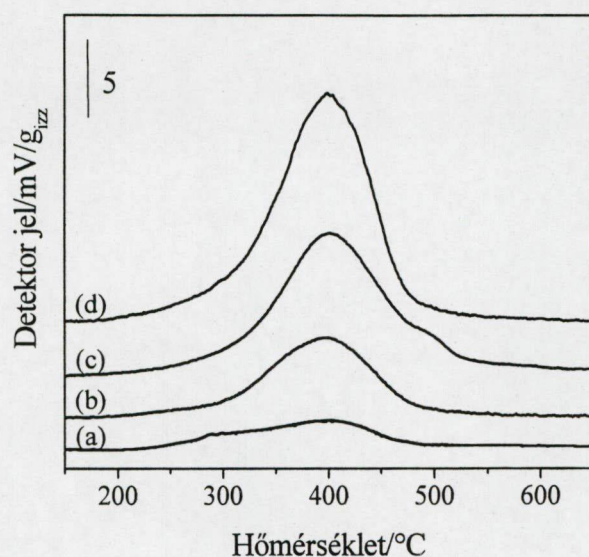
20. ábra A gömb morfológiájú Fe-MCM-41(24) minta TPR görbéje
(Az adatok 1g izzított Fe-MCM-41-re és 33,3 mg Fe₂O₃-ra vonatkoznak)

A kétféle szintézismódszerrel előállított Fe-MCM-41 minták TPR görbéi jellegükben azonosak voltak. Annyiban különböztek, hogy a hidrotermális szintézissel készített kis vastartalmú mintákban csak a vastartalom 66 illetve 76 %-a volt redukálható, ami azt támasztja alá, hogy a vas egy része az MCM-41-ben is kerülhet a zeolitok tetraéderezes pozíciójához hasonló környezetbe.

6. táblázat Fe-MCM-41 minták redoxi tulajdonságai

Minta	Fe tartalom (mmol/g _{izz})	H ₂ fogyás* (mmol/g _{izz})	e/Fe
1. szintézismódszer			
Fe-MCM-41(137)	0,119	0,039	0,66
Fe-MCM-41(77)	0,215	0,082	0,76
Fe-MCM-41(20)	0,788	0,394	1,00
Fe-MCM-41(12)	1,254	0,677	1,08
2. szintézismódszer			
Fe-MCM-41(113)	0,145	0,071	0,98
Fe-MCM-41(52)	0,314	0,151	0,96
Fe-MCM-41(24)	0,667	0,383	1,15
Fe-MCM-41(15)	0,991	0,545	1,10

* a TPR görbe 200-600°C közötti területéből számolt érték

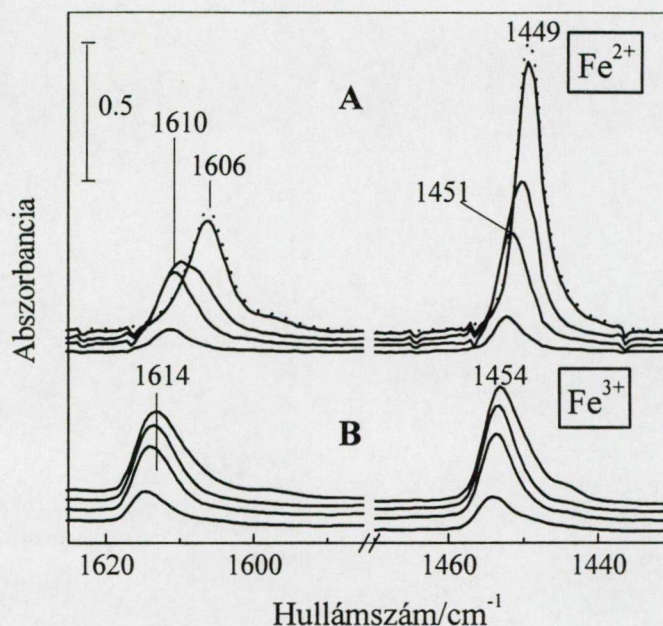


21. ábra Gömb morfológiájú MCM-41 minták TPR görbéi: (a) Fe-MCM-41(113), (b) Fe-MCM-41(52), (c) Fe-MCM-41(24), (d) Fe-MCM-41(15)

Az első szintézismódszerrel előállított anyagok közül a Fe-MCM-41(12) mintánál megfigyelhető, hogy már alacsonyabb hőmérsékleten elkezdődik a fémmé történő redukálódás és az első csúcs területe 8%-kal meghaladja az egy elektronátmenetnek megfelelő értéket. Ez arra mutat, hogy számolnunk kell kis mennyiségű vázon kívüli vas speciesz előfordulásával.

Fe-MCM-41 redukálhatóságát lényegében csak Stockenhuber és munkatársai [64, 97] vizsgálták, egyrészt szintézissel, másrészt metanolos vas-nitrátos ill. vas-acetilacetonátos impregnálással előállított mintákon. Mindegyik mintára az általunk tapasztalthoz hasonló eredményt kaptak: a vas 600°C-ig csak Fe(II) állapotig volt redukálható. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy az utólagos módosítás során is sikerült a fémionokat olyan módon a szilikátvázhoz kötni, hogy azok izolált pozíciókban találhatóak.

Összefoglalva, TPR vizsgálataink alapján megállapíthatjuk, hogy mintáinkban a vas oxigénatomokon keresztül a szilikátrácshoz kapcsolódva stabilizálódik az MCM-41 szerkezetében. A beépített Fe^{3+} 600°C-ig történő részleges redukálhatósága a Fe^{2+} állapotig arra mutat, hogy vas egy része a zeolitoknál is megtalálható, nehezen redukálható, tetraéderes koordinációban van jelen a szerkezetben. E specieszek jelentős részének a csatornák felszínéhez közel kell elhelyezkednie, ahol a piridin számára is hozzáférhető (ld. 5.3. fejezet).



22. ábra Az Fe-MCM-41(20) (1. szintézismódszer) minta FTIR spektrumai Py adszorpciót követően (A) a templát *in situ* eltávolítása után (480°C-on vákuumban) (B) az ezt követő oxidáció után (400°C). A mintát 400°C-on H₂-ben az oxidációt követően újból redukálva - szaggatott vonal. (Py deszorpció 100, 150, 200 és 300°C-on (fentről lefelé haladva))

Feltételezzük, hogy a beépült vas-ionok másik része a csatornák falához közeli helyeken található két vagy három oxigénen keresztül a szilícium atomokhoz, illetve hidratált állapotban további vízmolekulákhoz kötődve. Az ilyen típusú fémionok redukálódhatnak anélkül, hogy a szilikát vázból kilépnének. Ezek az elképzeléseink összezsengenek az irodalomban a Tuel [71] által megfogalmazott feltételezésekkel is.

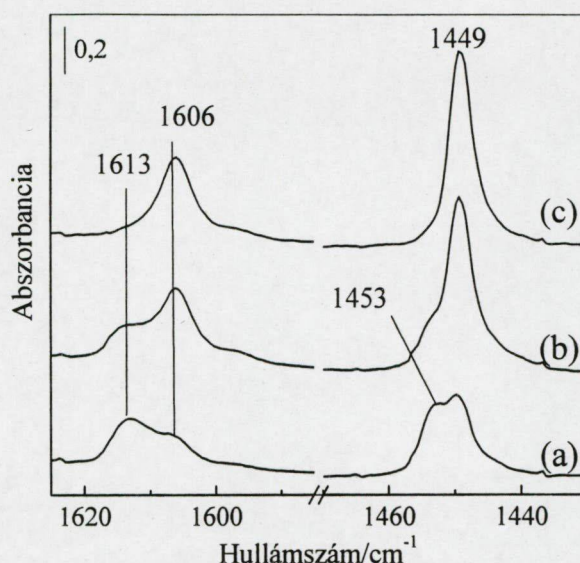
A Fe-MCM-41 mintákon adszorbeált piridin infravörös spektroszkópai vizsgálata további bizonyítékot szolgáltatott a szilikátszerkezetben stabilizált vas állapotára vonatkozó elképzeléseinkre. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy az adszorbeált piridin gyűrűrezgéseirez rendelhető sáv eltolódik amennyiben különböző oxidációs állapotú fémionhoz kapcsolódik. Hasonló jelenséget Rosenbergerné Mihályi Magdolna [98] is tapasztalt kationos indiumot tartalmazó zeolit mintákban.

A templáttartalmú Fe-MCM-41(20) mintát az infravörös cellában *in situ* nagyvákuumban 480°C-ra felfűtve, majd a mintára Py-t adszorbeáltatva, a 22/A ábrán látható spektrumot kaptuk, intenzív sávokkal az 1449/1606 cm⁻¹ hullámszámnál. A mintát ezután oxigénben 400°C-on tovább kezelve, ismételt Py adszorpciót követően az 1454/1614 cm⁻¹ hullámszámoknál jelentek meg sávok. A jelenségre a következő magyarázat adható: a templáttartalmú minta *in situ* hőkezelésekor a templátmolekulák bomlástermékei a

mintában lévő vas(III)-ionokat vas(II)-vé redukálták, melyek ugyancsak Lewis savas centrumként szolgálnak a koordinatívan kötődő Py molekulák részére.

Az ezt követő oxidáció után kialakuló Fe^{3+} speciszekhez koordinatívan kötődő Py gyűrűrezgései már magasabb hullámszámnál jelentkeznek, hasonlóan az előzetesen levegőn templátmentesített mintákhoz. A hullámszámok közötti különbség, főleg az $1605\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentős, ezért ezt a módszert alkalmasnak találtuk a különböző oxidációs fokú ionok megkülönböztetésére. A mintát H_2 -ben 400°C -on újra redukálva az *in situ* templáteltávolítás utáni spektrumával azonos sávokat kapunk, ami arra utal, hogy a mintáinkban lévő vas specieszek képesek reverzibilis redoxi ciklusban részt venni. A spektrumban megjelenő sávok intenzitása teljesen megegyezik a kiindulási anyagéval, ami azt mutatja, hogy a minták redukciója nem a vas-ionok szilikátrácsból történő kilépése útján valósult meg. Ez a tény szintén megerősíteni látszik azt az elképzelésünket, hogy a vas a szilikátvázhoz kapcsolódik, mégpedig olyan módon, amely lehetővé teszi a vas-ionok redukcióját és visszaoxidálódását is. Például, ha a vas(III) hármas koordinációban oxigén atomokon keresztül kapcsolódik a szilícium atomokhoz a vázban semleges pozíciót tölt be. Hidrogénnel történő redukciója során a vas(II)ion képződésekor nem kell a rácsoxigénnel alkotott kötéseknek felhasadnia, hanem a vázszerkezet negatív töltésűvé válik, melyet a redox reakcióban képződő protonok semlegesítenek, ezáltal Brønsted-savas centrumhoz hasonló hidroxil-hidas alakulatok ($=\text{Fe-OH-Si}\equiv$) jöhetnek létre. Ilyen specieszek zeolitok esetében csak sok hibahelyet tartalmazó szerkezetekben alakulhatnak ki (pl. Béta zeolit), az MCM-41 amorf szilikátfa azonban jóval nagyobb teret enged a különböző, változatos ionféleségek képződésének.

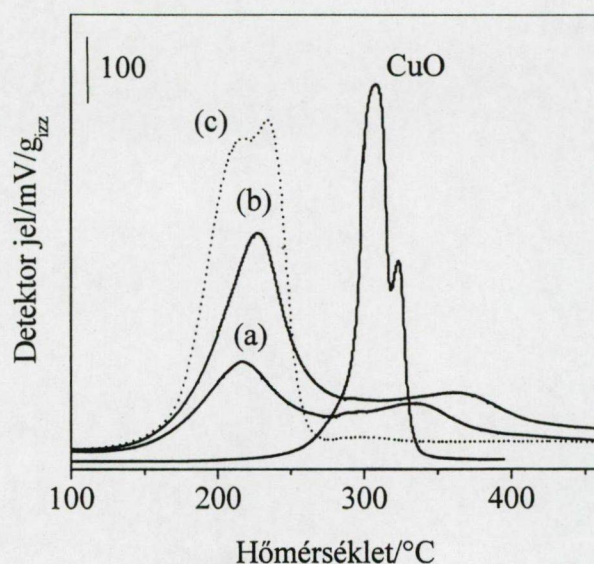
Különböző redukáló reagensek alkalmazásakor mintáink további fontos tulajdonságaira derült fény (23. ábra). A levegőn templátmentesített anyagokat magasabb hőmérsékleten ($>350^\circ\text{C}$) nagy vákuumban előkezelve mindig azt tapasztaltuk, hogy egymással átfedő, a korábbi azonosítások szerint a Fe(II) és Fe(III) specieszeknek megfelelő két sávot kapunk a Py adszorpciós spektrumokban (23. ábra/a). Ez a jellegzetesség minden Fe-MCM-41 mintánál megfigyelhető a vastartalomtól és az előállítás módjától függetlenül. A jelenségre magyarázatul a mintákban jelen lévő vas speciszek részleges autoredukciója szolgálhat, vagyis, hogy magas hőmérsékleten, a nagy vákuum hatására oxigén lép ki a vas környezetéből, ezáltal az redukálódik. Hasonló jelenségről beszámoltak már korábban Fe-ZSM-5 és réztartalmú zeolitoknál is [99, 100]. Vassal izomorfán szubsztituált ZSM-5 esetében autoredukció úgy játszódhat le, hogy a tetraéderes koordinációjú vas kilép a zeolitvázból és kationos pozícióba kerül.



23. ábra Fe-MCM-41(20) (1. szintézismódszer) FTIR spektrumai Py adszorpciót követően különböző előkezelések után (Py deszorpció 100°C). (a) előkezelés 350°C-on nagy vákuumban, (10^{-3} Pa), (b) redukció CO-val 350°C-on, (c) redukció CO-val 450°C

A folyamatot oxigén felszabadulása kíséri a szilikátvázból. A korábbiakban elmondottak szerint az MCM-41 rugalmasabb szerkezete lehetővé teszi az autoredukció más mechanizmus szerinti lejátszódását is. A jelenlévő szilanol csoportok közelsége miatt a jelentős részben nem tetraéderesen koordinált vas redukciója lejátszódhat egyszerre dehidratálódás és oxigénfejlődés mellett anélkül, hogy a vas rácsbeli pozíciójának elhagyására kényszerülne. Ezt megerősíteni látszik, hogy mint korábban említettük, a Fe^{2+} állapotig redukált vas reverzibilisen visszaoxidálódhat Fe^{3+} ionná. Hasonló reverzibilis viselkedés a Fe^{3+} ionokat izomorf szubsztituensként tartalmazó zeolitoknál nem tapasztalható. Az autoredukcióra további bizonyítékkal a Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatok szolgáltak (lásd 5.5. fejezet).

Mintáinkat szén-monoxidban 350°C redukálva (23. ábra/b), azt tapasztaltuk, hogy az adszorbeált Py spektrumában megnőtt az $1449/1606\text{cm}^{-1}$ sáv intenzitása, ami a Fe(II) állapotú specieszek mennyiségének növekedését jelezte, azonban a Py számára hozzáférhető összes Fe^{3+} ion Fe^{2+} -vé történő redukcióját nem tudtunk elérni ezen a hőmérsékleten, csak 450°C-on (23. ábra/c). Szén-monoxidos redukció során is stabilis, reverzibilisen visszaoxidálható Fe^{2+} specieszek alakulnak ki, azonban a folyamat szén-monoxiddal valószínűleg más mechanizmus szerint játszódik le, mint a hidrogénnel. Erre bizonyítékokkal a minták Mössbauer spektroszkópiai vizsgálata szolgált, melyet az 5.5. fejezetben ismertetünk részletesen, a kétféle feltételezett mechanizmus típusal együtt.



24. ábra Gömb morfológiájú Cu-MCM-41 minták TPR görbái: (a) Cu-MCM-41(45), (b) Cu-MCM-41(25), (c) Cu-MCM-41(25) megismételt TPR mérés oxidációt követően (400°C, O₂/He)

5.4.2 A Cu-MCM-41 minták redoxi tulajdonságai

Cu-MCM-41 mintáink redoxi tulajdonságait szintén TPR és infravörös spektroszkópiai módszerrel vizsgáltuk. Az eredmények ebben az esetben is jelentősen hozzájárultak a réz beépülési módjának megértéséhez.

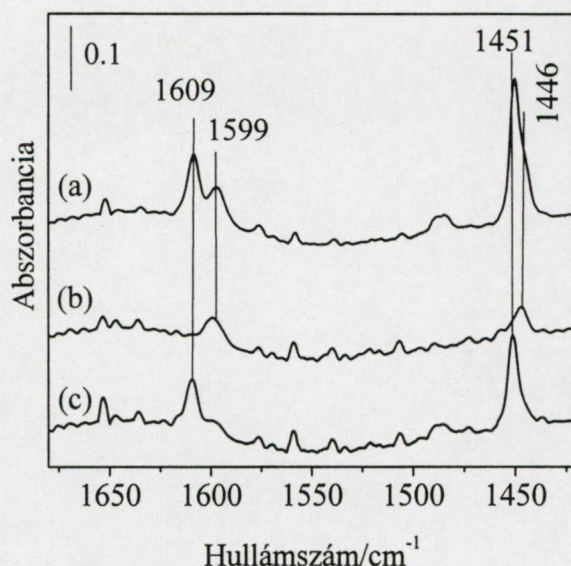
A 24. ábrán a két, különböző mennyiségű rézet tartalmazó, gömb morfológiájú Cu-MCM-41 minta, valamint a kristályos CuO TPR görbái láthatók. Mindkét réztartalmú minta két jól elkülönülő TPR csúcsot mutat, melyek közül az egyik alacsonyabb (220-240°C), a másik magasabb hőmérsékleten (340-370°C) jelentkezik, mint a kristályos CuO redukálódásának megfelelő csúcs (310°C). A réztartalom növelésével az alacsonyabb hőmérsékletű csúcs területe növekszik, míg a csúcs maximum hőmérsékletében nincs jelentős változás. A magasabb hőmérsékletű csúcs területe közel azonos a két minta esetében, csak a maximuma tolódik el magasabb hőmérséklet felé a nagyobb réztartalmú mintánál. A görbe alatti területből kiszámolt hidrogénfogyás rendre 92-95%-a volt a fémes réz állapotig történő redukció hidrogén igényének (7. táblázat). Jól ismert tény, hogy a finom diszperzitású oxidok általában a tömbi fázisnál alacsonyabb hőmérsékleten redukálhatók, bár a redukció hőmérsékletét sokféle egyéb tényező is befolyásolhatja, mint például a felfűtési sebesség, a gázok áramlási sebessége, vagy a hordozó minősége.

7. táblázat Cu-MCM-41 minták redoxi tulajdonságai

Minta	Cu tartalom (mmol/g _{izz})	H ₂ fogyás* (mmol/g _{izz})	e/Cu
Cu-MCM-41(20)	0,856	0,826	1,93
Cu-MCM-41(45)	0,357	0,330	1,85
Cu-MCM-41(25)	0,620	0,587	1,89

* a 100-460°C közötti görbe alatti területből számolva

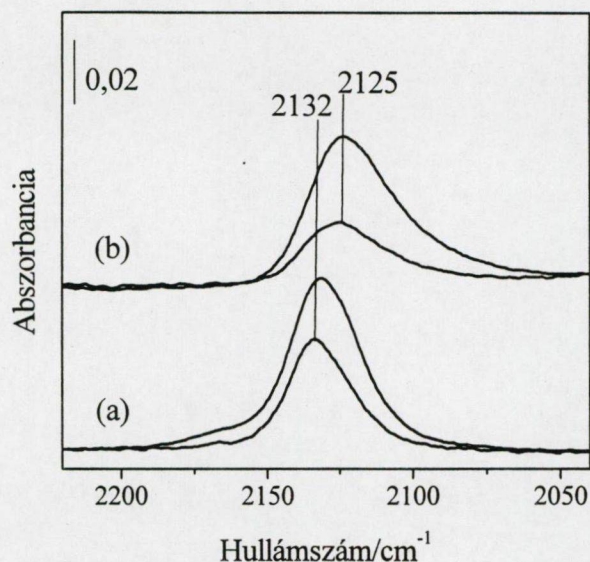
Az előzőek alapján tehát a Cu-MCM-41 TPR görbéinek értelmezésekor azt tételezhetjük fel, hogy a kristályos réz-oxidénál alacsonyabb hőmérsékleten található csúcs az MCM-41 csatornáiban, vagy a csatornák felületén található finom eloszlású réz-oxid klaszterek redukálódásának tulajdonítható, míg a magasabb hőmérsékleten jelentkező maximum olyan, nehezebben redukálható réz-ionokhoz rendelhető, melyek a szilikátvázhoz kötődnek oxigénatomokon keresztül. Ezt a feltételezést megerősítik a további TPR eredmények és az infravörös vizsgálatok is. A 24/c ábrán az előzőleg 470°C-on hidrogénben redukált, majd 400°C-on visszaoxidált Cu-MCM-41(25) minta TPR görbéje látható, melyen a magashőmérsékletű csúcs nem észlelhető, de két átlapoló csúcs jelent meg alacsonyabb hőmérsékleten (200-240°C). A 24/b és 24/c görbe alatti területek megegyeznek. Ezekből az eredményekből azt a következtetést lehet levonni, hogy a redukció/oxidáció során a szilikátrácshoz kapcsolódó réz-ionok kilépnek a szerkezetből és a nagy diszperzitású CuO mennyisége megnövekszik. Ezt részben alátámasztják a mintán adszorbeált Py infravörös spektrumai is. A 25. ábrán a Cu-MCM-41(25) mintán 250°C-os evakuálást követően adszorbeált Py spektrumán (a), megfigyelhető a korábban, a savassági vizsgálatok során már azonosított, erős Lewis-savas centrumokhoz koordinálódott (Cu-O-Si: 1451/1609 cm⁻¹) és a szilanol csoportokkal hidrogén-hidas kapcsolatban lévő Py gyűrűrezgése (SiOH: 1446/1599 cm⁻¹). A minta 400°C-os hidrogénes redukálása után (25. ábra/b) 1451 cm⁻¹-nél már nem található sáv, az 1447 cm⁻¹ értéknél jelentkező pedig lényegében változatlan marad, tehát az utóbbi sávhoz rendelhető specieszek nem vesznek részt a redoxi folyamatban. A redukció utáni visszaoxidálást követően (400°C/O₂) újra megjelenik (25. ábra/c) a szilikátszerkezethez kapcsolódó réz-ionokhoz, mint Lewis-savas centrumokhoz kötött Py sávja, de csökkent intenzitással. Ez arra mutat, hogy a mintákban, a Fe-MCM-41-hez hasonlóan, kialakulhat reverzibilis redoxi ciklus, azonban az egymást követő kezelések során a ciklusban résztvevő réz-specieszek mennyisége csökken. Valószínűleg a szilikátvázból kilépő rézből nagyobb fémklaszterek képződnek.



25. ábra Cu-MCM-41(25) minta FTIR spektruma Py adszorpciót követően (deszorpció 100°C) különböző előkezelések után: (a) evakuálás 250°C, (b) redukció 400°C/H₂, (c) redukciót követő oxidáció 400°C/O₂

Ezek a fémrészecskék, akárcsak a tömbi réz/réz-oxid fázis nem képesek a Py-t erősen adszorbeálni.

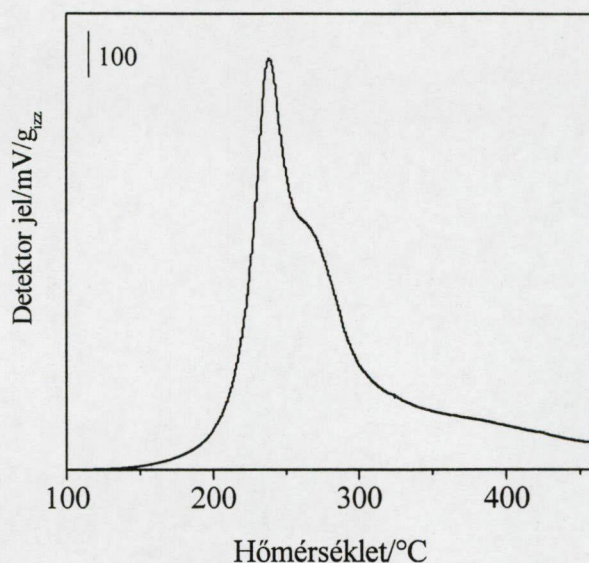
A réz a gömb morfológiájú minták szintézise során, az ammóniás szintézisközegekben kialakuló réz-ammin komplexek nitrogén atomján keresztül kapcsolódik a szilikátfalhoz. A templáteltávolításkor a réz egy része kilép a vázból és finomeloszlású réz-oxidként található az MCM-41 csatornáiban, míg más része továbbra is a szilikátvázhoz kapcsolódik, de most már oxigénatomokon keresztül, vagy a jelen lévő szilanol csoportokkal koordinálódva. Feltételezhető, hogy az MCM-41 vázban létezhetnek könnyebben redukálható $\equiv\text{Si-O-CuOH}$ (I. típus) specieszek, vagy a szilikátvázhoz két oxigénon keresztül kapcsolódó $\equiv\text{Si-O-Cu-O-Si}\equiv$ (II. típus) réz-ionok. Ez utóbbi specieszek nehezebben redukálhatók (ld. a TPR görbe). Az ismételt kezelések során a Cu-O kötések felhasadásával a II. típusú ionok I. típusúakká alakulhatnak, míg az I. típusúak a vázból kilépve Cu/CuO klasztereket képeznek. Valószínű, hogy a redukciót követő oxigénes kezelés során a fémes állapotú réz egy része a szilanol csoportokból képződő víz jelenlétében az I. típusú specieszek formájában ismét kapcsolódik a szilikátvázhoz. Ezek a specieszek már alacsony hőmérsékleten redukálhatók, ezért nem jelenik meg a magas hőmérsékletű csúcs a TPR görbén (24. ábra /c).



26. ábra Szobahőmérsékleten adszorbeált CO FTIR sávjai a Cu-MCM-41(25) mintán, (a) 250°C-on vákuumban előkezelve (CO adsz. 5 mbar), majd szobahőmérsékletű evakuálást követően, (b) 400°C-on H₂-ben redukálás után (CO adsz. 5 mbar), majd a szobahőmérsékletű evakuálást követően

Az IR spektrumban 1451 cm⁻¹-nél megfigyelhető sáv (25. ábra/c) ezeken az újonnan kialakuló I. típusú specieszekon koordinatívén kötődő Py-hez rendelhető.

Ezt az elképzelést támasztja alá a Cu-MCM-41(25) minta CO adszorpciót követő infravörös spektroszkópiai vizsgálata is (26. ábra). A mintákat 250°C-on nagy vákuumban (10⁻³ Pa) előkezelve, majd a mintára szobahőmérsékleten 5 mbar szén-monoxidot adszorbeáltatva 2132 cm⁻¹ értéknél kapunk sávot, mely evakuálás hatására is megmarad, intenzitása kisebb mértékben csökken. Az irodalomban széles körben elfogadott tény, hogy csak a Cu⁺ kationok képeznek stabilis karbonilokat [101], mint, ahogy az is ismert, hogy magas hőmérsékleten és vákuumban lejátszódik a réz-ionok autoredukciója [102], tehát a mintában az előkezelést követően zömében Cu(I)kationok találhatók. Hadiivanov és munkatársai [77] különböző módon impregnált Cu-MCM-41 minták CO adszorpció spektrumait vizsgálva úgy találták, hogy az oxidhordozós réz-katalizátorokhoz hasonlóan a Cu-MCM-41 esetében a Cu⁺-CO specieszek sávja 2132 cm⁻¹ értéknél található, mely evakuálás után is stabilis marad. Mintánkban tehát jól azonosítható a réz(I)-monokarbonil speciesz. H₂-ben 400°C-on történő redukció után ez a sáv 2125 cm⁻¹ értékre tolódik el és az evakuálást követően intenzitása jelentősen lecsökken. Hadiivanov szintén ezt a sávot találja redukció után és a különböző típusú réz-karbonilok stabilitását, valamint a diszperzitás hatását figyelembe véve Cu⁰-CO specieszként azonosítja. A Py adszorpcióval



27. ábra Cu-MCM-41(20) minta (1. szintézismódszer) TPR görbéje

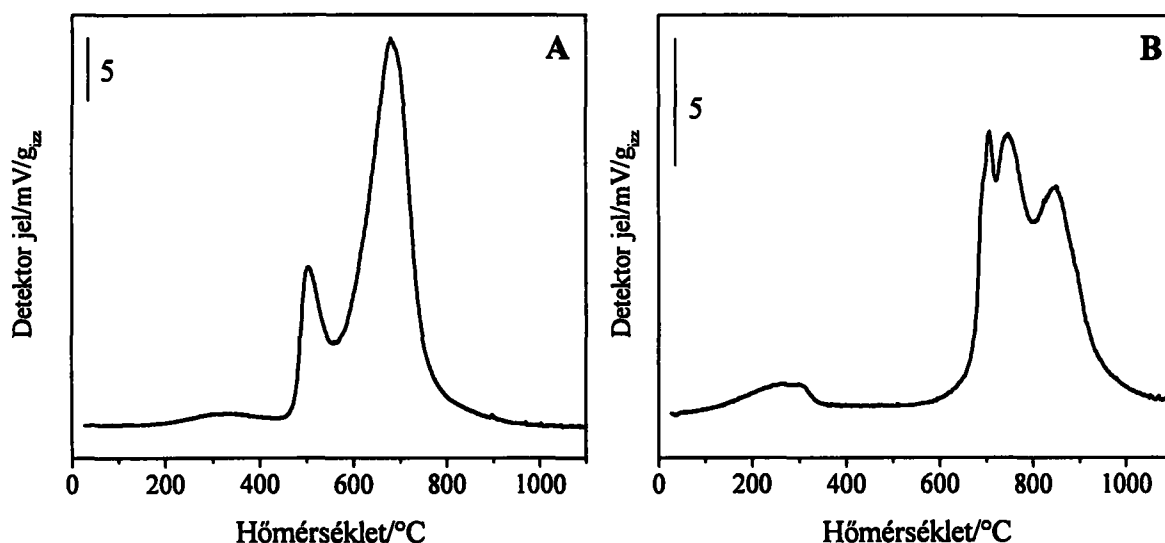
kapott sávok tehát úgy értelmezhetők, hogy a 250°C-on vákuumban előkezelt mintában a Py a Cu(I)-O-Si≡ helyekhez koordinálódott, majd redukciót követően a keletkezett nagydiszperzitású fémes rézzel nem tud reakcióba lépni. Az ezt követő visszaoxidáláskor újra keletkezhetnek ionos réz-specieszek, melyek újból kimutathatóak Py adszorpcióval.

Az irodalomban található, közvetlen szintézissel előállított Cu-MCM-41-ek redukálhatóságát tekintve Velu és munkatársai [79] a 2. szintézismódszerhez hasonló eljárással készült mintáikat a réztartalomtól függően (1-2,4-4,2 tömeg %) 230-260°C közötti hőmérsékleten tudták szintén fémes állapotig redukálni, de a görbealakot tekintve inkább a magasabb hőmérsékletű oldal felé aszimmetrikus csúcsokat kaptak. A magasabb réztartalmú minták esetében a TPR csúcs magasabb hőmérséklet felé tolódását azzal magyarázták, hogy a keletkezett CuO részecskék már nagyobb agglomerátumokat képeznek, melyek nehezebben redukálhatóak. EPR vizsgálatok alapján úgy találták, hogy a rézionok a templátmentesített mintában torzult oktaéderes koordinációt alakítanak ki az MCM-41 szerkezet oxigénjeivel. Hidrotermális úton előállított Cu-MCM-41 és Cu-MCM-48 mintáik vizsgálata során Hartman és munkatársai [78] lényegében hasonló redukációs viselkedést tapasztaltak.

Az első szintézismódszerrel készített Cu-MCM-41(20) minta TPR görbéje a 27. ábrán látható. Ez annyiban hasonlít a gömb morfológiájú réztartalmú minták esetében kapott TPR görbékhez, hogy itt is megfigyelhető egy alacsonyabb hőmérsékletű csúcs 240°C-on, de nem olyan kifejezett a magas hőmérsékletű rész elkülönülése, inkább egy fokozatosan elhúzódó átmeneti szakasz látható. A görbe alatti területnek megfelelő hidrogénfogyás

ebben az esetben is közel megfelel a két elektron átmenetnek, tehát a fémes állapotig történő redukciónak. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal azt találtuk, hogy ebben a mintában is találhatók Lewis-savas specieszek, tehát feltételezhetjük, hogy a réz egy része ennél a mintánál is a rácshoz kapcsolódik. Mivel az első szintézis eljárásban nem alkalmazunk komplexképző reagenseket, valószínű, hogy a templáteltávolítás után a vázhoz kapcsolódó réz-ionok mennyisége valamivel kevesebb, mint a gömb morfológiájú mintáknál, ezért nem olyan kifejezett a magashőmérsékletű csúcs, azonban ebben a mintában is megtalálhatók a csak 400°C-on, tehát nehezebben redukálódó réz-ionok. A minták redukcióját, majd visszaoxidálását követő Py adszorpciós infravörös spektroszkópiai vizsgálatok teljesen hasonló jelenségeket mutattak, mint a gömb morfológiájú mintáknál, ami azt támasztja alá, hogy a kétféle módszerrel előállított minták között a kialakuló réz specieszek természetét tekintve nincs jelentős különbség.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a TPR és az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok hasznos információval szolgáltak a Cu-MCM-41 mintákban kialakuló réz specieszek azonosításához. Az Fe-MCM-41 vizsgálata során kapott eredményekkel ellentétben, a Cu-MCM-41 mintákban, az átmenetifém eltérő kémiai természetének megfelelően inkább azt tapasztaltuk, hogy a nagydizperzitású CuO klaszterek és az MCM-41 hordozóhoz erősebben vagy gyengébben kötődő réz-ionok egyaránt megtalálhatók. A keletkezett fém- vagy fém-oxid részecskék mérete a röntgendiffrakciós kimutathatósági határ alatti, mivel sem az eredeti, sem a különböző módon hőkezelt minták röntgendiffraktogramjában nem találhatók a fémes réz vagy a réz-oxid jelenlétére utaló reflexiók, ami azt jelenti, hogy méretük 5 nm-nél kisebb. Ez egyben azt is jelenti, hogy a kisméretű réz-oxid klaszterek valószínűleg az MCM-41 csatornáiban helyezkednek el. A Cu-MCM-41 redoxi tulajdonságai arra utalnak, hogy ezek az anyagok ígéretes katalizátornak bizonyulhatnak szelektív oxidációs reakciókban.



28. ábra Co-MCM-41 minták TPR görbái: (A) Co-MCM-41(14), 1. szintézismódszer, (B) Co-MCM-41(19), 2. szintézismódszer

5.4.3 A kobalt tartalmú MCM-41 minták redoxi tulajdonságai

A kétféle szintézis eljárással készült Co-MCM-41 minták TPR görbái a 28. ábrán, a kapott mennyiségi jellemzők a 8. táblázatban találhatók. Az 1. szintézismódszerrel készült mintában két jól elkülöníthető redukciós lépés figyelhető meg, 500°C-on és 680°C-on. A két csúcs aránya kb. 1:5. A görbe jellege hasonló a két lépésben redukálódó kristályos hematit TPR görbéjéhez. A hematitnál az első redukciós lépés a háromértékű vas vegyes (Fe^{2+} - Fe^{3+}) oxiddá történő redukciójának felelt meg. Szilikáthordozós kobalt katalizátorok [103] és impregnált Co/MCM-41 vizsgálata során [104] megállapították, hogy az előállításkor alkalmazott hőkezelések hatására a szilikát felületen vegyes kobalt-oxid (Co_3O_4) klaszterek alakulnak ki. A kobalt-oxid két lépésben ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) redukálható fém-kobalttá. Panpranot [104] vizsgálatai szerint a kristályos Co_3O_4 szintén két lépcsőben redukálható 330-350°C-on fémmé, míg a hordozós, vagy impregnált katalizátorok ennél részben alacsonyabb, részben magasabb, de általában 400°C-ot nem meghaladó hőmérsékleten. A 28. ábra/A görbe alakja arra utalna tehát, hogy itt is két lépcsőben történő redukálódás játszódik le. Ezt az elképzelést alátámasztja, hogy a csúcs alatti területből nyert hidrogénfogyás alapján számolt e/Co érték közel megegyezik a vegyes kobalt-oxid fémmé történő redukciójához elméletileg szükséges mennyiséggel (2,66), azonban a csúcs alatti területek aránya nem felel meg a sztöchiometria alapján

8. táblázat Co-MCM-41 minták redox tulajdonságai

Minta	Co tartalom (mmol/g _{izz})	H ₂ fogyás* (mmol/g _{izz})	e/Co
Co-MCM-41(14)	1,101	1,358	2,47
Co-MCM-41(19)	0,822	0,863	2,10

várható értéknek (1:3). Az egész folyamat jóval magasabb hőmérsékleten játszódik le, mint az impregnálással előállított Co/MCM-41 minták esetében tapasztalható [104, 80]. Hordozós fém katalizátorok redukálhatóságát tekintve általános tapasztalat, hogy, ha nincs erős kölcsönhatás a hordozó és a fém között, a fémek diszperzitásának növekedésével csökken a redukció hőmérséklete, tehát a kisméretű fém-oxid klaszterek könnyebben redukálhatók. Kobalt tartalmú hordozós és impregnált MCM-41 minták esetében éppen az ellenkező tendencia érvényesül, ugyanis a kobalt könnyen alkot szilikát/hidroszilikát vegyületeket, tehát a kisebb szemcseméretű fém/fém-oxid részecskék könnyebben lépnek kölcsönhatásba a hordozóval, minek következtében csak magas hőmérsékleten redukálható (>800°) „kobalt-szilikátok” képződnek [105, 106]. További érdeklődésre számot tartó megfigyelés, hogy a mintában jelenlévő, vagy a fém-oxidok egy részének redukciója során képződő vízgőz elősegíti a kobalt beépülését a szilikát szerkezetbe [107, 108]. Az elmondottak értelmében a hidrotermális módszerrel szintetizált Co-MCM-41(14) mintával kapcsolatban megállapíthatjuk, hogy a benne lévő kobalt teljes mennyisége 800°C-ig redukálható és a hidrogénfogyás mértéke megfelel a Co₃O₄ összetételnek. Annak, hogy a templátmentesített mintában nagyobb méretű kobalt-oxid klaszterek lennének jelen a kristallitok külső felületén, vagy a csatornák belsejében egyrészt ellentmond a magas redukációs hőmérséklet, másrészt a csatornák átjárhatósága (N₂ adszorpciós izotermák), valamint az a tény is, hogy amíg az irodalomban leírt impregnált Co-MCM-41 mintáknál minden esetben kimutatható volt a kobalt-oxid spinell jelenléte röntgen pordiffrakcióval, addig ez az általunk előállított egyik minta esetében sem sikerült. Inkább a Jentys [83] által megfogalmazott elképzelések illenek erre a mintára is, aki vízüveg felhasználásával, hozzánk hasonlóan hidrotermális szintézissel állított elő Co-MCM-41 anyagokat. Szerintük olyan kisméretű kobalt-oxid szigetecskék keletkeztek, melyek az amorf fal felületébe részlegesen beépülhettek, anélkül, hogy szilikátokat képeztek volna. Ezek a részecskék a hidrogén számára elérhetők és fémmé redukálhatók. Piridin adszorpciós FTIR vizsgálatokkal kimutatható, hogy mintáinkban Lewis-savas centrumok vannak, ami arra

utal, hogy a szintézis során a szilikátvázzal erősebb kölcsönhatásba lépő koordinációsan telítetlen Co^{n+} -O-Si képződmények alakultak ki. A magas redukciós hőmérsékletek nem tették lehetővé számunkra a redukált minták *in situ* infravörös vizsgálatát. A későbbiekben esetleg EXAFS vizsgálatokkal további információ kapható a kobalt-ionok lokális koordinációs viszonyiról.

A 2. szintézismódszerrel készült minta TPR görbájén (28. ábra/B) több erősen átlapoló csúcs található a 600-1000°C-os széles hőmérséklettartományban. A csúcsok jelentős hányada a 800°C feletti részre esik. A TPR görbe alatti területből számolt hidrogénfogyás alacsonyabb a Co_3O_4 fémmé redukálásához szükséges értéknél, és inkább közelebb van a két elektronos redukálódáshoz. Az előzőekben elmondottak szerint, az ammóniás közegben előállított mintáknál még nagyobb a valószínűsége, hogy ammin-komplex képződése miatt, a kobalt atomi diszperzitású legyen a szintéziselegyen. Tehát a templát eltávolításakor a szilikátvázhhoz erősen kötődő kobalt-szilikát specieszek képződésére van lehetőség, melyek még magas hőmérsékleten sem redukálhatók teljes mértékben fémmé.

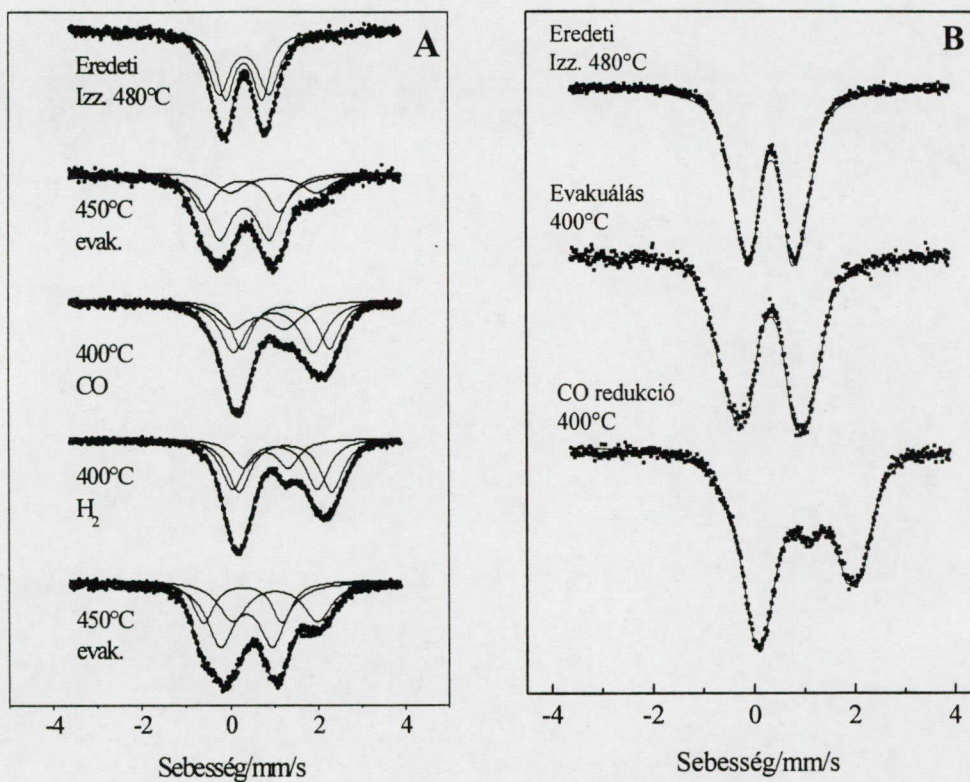
A különböző átmeneti fémek szubsztitúcióját vizsgálva, összegezve megállapíthatjuk, hogy a kétféle szintéziseljárással előállított Co-MCM-41 minták között mutatkozik a legnagyobb különbség a fémbeépülés módjában. A hidrotermális szintézissel előállított mintákban, úgy gondoljuk, a szilikátvázhhoz kapcsolódó ionos kobalt-specieszek mellett nagyon nagy diszperzitású kobalt-oxid részecskék is vannak, melyek fémes állapotig redukálhatók, míg az ammóniás közegben beépített kobalt atomi diszperzitású, jóval erősebben kötődik a szilikátvázhhoz, ezáltal rendkívüli stabilitást mutat a redukáló reagensekkel szemben. Ez utóbbi tulajdonság nem egyértelműen előnyös, mert nem teszi lehetővé, hogy a mintában a katalízisben gyakran fontos, finom eloszlású fém részecskéket állítsunk elő.

5.5 Az Fe-MCM-41 mintákban kialakuló vas specieszek Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata

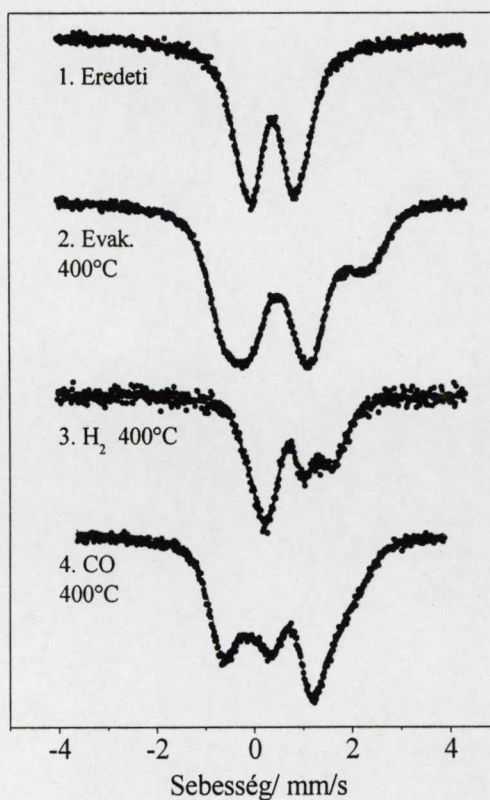
A Mössbauer-spektroszkópia egyedülállóan alkalmas vizsgálati módszer a vas különböző oxidációs és koordinációs viszonyain. A nagyspinű Fe^{2+} és Fe^{3+} komponensek oxidációs és koordinációs állapotai különböző dublettek formájában jelennek meg a spektrumban. A dublett szimmetria centrumának pozíciója, vagyis az izomer eltolódás (IS) az elektronsűrűséggel (oxidációs állapot) van kapcsolatban, míg a dublett két vonalának távolsága, az ún. kvadrupól felhasadás (QS) a vas atommagon jelentkező, a ligandumok által okozott elektromos tér gradiensének nagyságával hozható összefüggésbe. A különböző oxidációs állapotok és koordinációs viszonyok azonosításához a hasonló jellegű, kristályos ferro/ferriszilikátokra korábban megállapított adatok nyújthatnak eligazodást [88]. Első megközelítésben két fő összefüggést kell figyelembe vennünk: (i) a növekvő IS érték csökkenő oxidációs állapot ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) irányába mutat (az elektronsűrűség növekedése-részleges redukció), (ii) a Fe^{3+} szimmetriájának növekedése csökkenti a QS értékét, míg a Fe^{2+} specieszek esetében éppen ellentétes módon, növeli azt.

A spektrumok kiértékelésekor ezeket a szabályokat vettük figyelembe, azonban mindig szem előtt kell tartanunk, hogy a kristályos szerkezetekre érvényes megállapítások az amorf falú mezopórusos szerkezetekre nem mindig vihetők át, tehát amíg az oxidációs állapot általában könnyen meghatározható, addig a koordinációs viszonyok nem minden esetben azonosíthatók egyértelműen.

A 29. ábrán az 1. szintézismódszerrel készített Fe-MCM-41(20) és Fe-MCM-41(12) minták Mössbauer spektrumai láthatók, a spektrumokból számolt adatokat pedig a 9. táblázat tartalmazza. Az Fe-MCM-41(20) minta spektrumait és adatait tekintve megállapíthatjuk, hogy a 480°C-on előzetesen levegőn templátmentesített és rehidratált mintában kétféle, egy alacsonyabb és magasabb szimmetriájú Fe^{3+} specieszt találunk. Ezek a kristályos fázisokra jellemző szimmetrikus és aszimmetrikus oktaéderes környezetnek felelnek meg. Az alacsony szimmetriájú speciesz elképzelhető úgy, mint az MCM-41 falában elhelyezkedő három oxigénen keresztül szilíciumatomokhoz kapcsolódó vas atom, melynek koordinációs szférájába egy közeli szilanol csoport oxigénje tartozhat még.



29. ábra Az (A) Fe-MCM-41(20) és a (B) Fe-MCM-41(12) minták (1. szintézismódszer) Mössbauer spektrumai különböző előkezelések után



30 ábra A tiszta ^{57}Fe izotóppal készült Fe-MCM-41(137) minta Mössbauer spektrumai

10. táblázat Az 1. szintézismódszerrel készített Fe-MCM-41 minták Mössbauer adatai

Minta	Előkezelés	Komponens	IS	QS	RI
Fe-MCM-41(139)	Templát eltávolítása 480°C-on, rehidratált	Fe ³⁺ (okt. torzult)	0.37	1.13	60
		Fe ³⁺ (okt. szim.)	0.35	0.68	40
	Evakuálás 400°C	Fe ³⁺ (okt. torzult)	0.34	1.04	27
		Fe ³⁺ (trig./ tetr. t.)	0.28	1.68	44
		Fe ²⁺ (okt.)	1.07	2.03	30
	CO redukció 400°C*	Fe ³⁺ (tetr. torzult)	0.23	1.76	45
		Fe ²⁺ (tetr. torzult)	0.87	1.03	24
		Fe ²⁺ (tetr. szim.)	0.92	1.97	32
	H ₂ redukció 400°C	Fe ³⁺ (okt.)	0.09	0.50	8
		Fe ²⁺ (tetr. torzult)	0.53	0.84	37
		Fe ²⁺ (tetr. torzult)	0.85	1.12	54
Fe-MCM-41(20)	Templát eltávolítása 480°C-on, rehidratált	Fe ³⁺ (A-szim. okt.) ¹	0.34	1.23	54
		Fe ³⁺ (M-szim. okt.)	0.33	0.76	46
	Evakuálás 400°C	Fe ³⁺ (okt.)	0.33	1.08	53
		Fe ³⁺ (trig./ tetr. t.)	0.27	1.78	26
		Fe ²⁺ (okt.)	1.03	1.95	21
	CO redukció 400°C*	Fe ^{2+/3+}	0.63	0.85	46
		Fe ^{2+/3+}	0.55	2.25	10
		Fe ²⁺ (tetr.)	0.97	2.09	44
	CO redukció 400°C, spektrum -196°C-on	Fe ²⁺ (tetr.)	0.97	1.83	43
		Fe ²⁺ (okt.)	1.30	2.01	33
		Fe ^{2+/3+}	0.61	1.21	25
	H ₂ redukció 400°C* spektrum -196°C-on	Fe ²⁺ (tetr.)	1.01	1.94	39
		Fe ²⁺ (okt.)	1.28	2.14	41
		Fe ²⁺ (tetr. torzult)	0.83	0.95	20
	Evakuálás 350°C	Fe ³⁺ (okt.)	0.35	1.15	44
		Fe ³⁺ (trig./ tetr. t.)	0.28	1.82	22
		Fe ²⁺ (okt.)	1.04	1.93	33
Fe-MCM-41(12)	Templát eltávolítása 480°C-on, rehidratált	Fe ³⁺ (okt. torzult)	0.35	1.26	57
		Fe ³⁺ (okt. szim.)	0.36	0.77	43
	Evakuálás 400°C	Fe ³⁺ (okt. torzult)	0.32	1.36	53
		Fe ³⁺ (trig./ tetr. t.)	0.29	1.94	21
		Fe ³⁺ (okt. torzult)	0.34	0.84	26
	CO redukció 400°C	Fe ^{2+/3+}	0.5	1.16	41
		Fe ²⁺ (tetr.)	0.92	1.83	31
		Fe ²⁺ (okt.)	1.2	1.9	28

IS: izomer eltolódás, QS: kvadrupól felhasadás, RI: spektrális hozzájárulás

* A redukciós lépéseket oxidáció követte O₂/400°C; ¹ A- alacsony, M- magas szimmetriájú specieszek

A magasabb szimmetriájú, oktaédes koordinációjú helyek feltételezéseink szerint a csatornák felszínéhez közeli falba beépült, ahhoz három oxigénen keresztül kapcsolódó vasatomnak felelnek meg, melyhez további három vízmolekula kapcsolódik, szabályos elrendeződésben.

Evakuálás (400°C) hatására két új komponens jelent meg. Az 54 %-ot képviselő alacsonyabb szimmetriájú komponens mennyisége gyakorlatilag változatlan maradt (53 %), a QS értéke kissé csökkent, tehát szimmetriája valamennyivel növekedett, amit a vízmolekulák eltávolítása okozhatott. Magasabb kvadrupól felhasadással jellemezhető specieszeket is kimutattunk (1,78), ahol a QS érték közel esik a korábban vassal izomorfán szubsztituált ZSM-5 és Béta zeolitoknál tetraédesen koordinált Brönsted savas OH-csoportot tartalmazó Fe(III)-ra kapott értékhez ($IS < 0,3$, $QS > 1,3$ (~1,8)), tehát hasonló koordinációjú specieszek szóba jöhetnek ebben az esetben is. Mivel azonban a mintában FTIR spektroszkópiával kevés valódi Brönsted-savas hely volt detektálható, tehát kevés, a szilikátvázban tetraédes koordinációban lévő vassal kell számolnunk, ezért inkább a vízmolekuláknak a koordinációs szférából történő eltávolítása után kialakuló trigonális vas-specieszek jelenlétét feltételezzük. Várározásunknak megfelelően tehát a dehidratáció főként a magas szimmetriájú vas-specieszekre van hatással, amikor a víz eltávozásával trigonális vas-specieszek maradnak vissza, melyek jelenlétét a korábbi Py adszorpciós kísérleteink is bizonyították (Lewis savasság).

További megfigyelés, hogy a vákuumban történő hőkezelés során Fe^{2+} állapotú komponenst is találunk, ami alátámasztja az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal már korábban kimutatott autoredukció jelenségét. Ez mindenképpen azt mutatja, hogy van a vas képződmények között olyan, mely oxigén leadására képes, tehát kevésbé kötődik stabilisan a szilikátvázhoz. Mivel a rácsoxigénekből képződő oxigénmolekula kialakulásához négy elektronnak kell visszamaradnia a vázon, ennek megvalósulásához kisebb fém-oxid klaszterek jelenléte lehet a feltétel. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok azt mutatták, hogy az autoredukció után kialakuló specieszek is Lewis savak, és visszaoxidálhatók. Ezért feltételezzük, hogy ezek a klaszterek az autoredukciót követően sem függetlenek a váztól. Az oxidált képződmények leginkább egymáshoz közeli, oxigéneken keresztül a vázhoz és egymáshoz is kötődő vas atomok láncolataként kell elképzelnünk, mely redukció hatására oxigén leadására is képes anélkül, hogy a vázhoz nem kötődő fém, vagy oxid fázis alakulna ki.

Ezt a képet a szén-monoxiddal végrehajtott redukálási kísérletek is alátámasztották. Korábban a 400°C-os, szén-monoxidos redukciót követő Py adszorpció infravörös

spektroszkópiai vizsgálata is azt mutatta, hogy ezen a hőmérsékleten nem megy végbe teljesen a Fe(II) állapotig történő redukció. Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálattal, ilyen körülmények között, átmeneti oxidációs állapotú ($IS \sim 0,6$) vas volt kimutatható, amit a ferriszilikát ásványokban $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$ ionpárok jelenléteként értelmeztek. Hasonló átmeneti állapotú speciesz soha nem található hidrogénnel végzett redukciót követően, ami arra mutat, hogy bizonyos vas-ionok hozzáférhetetlenek a CO számára, vagy esetleg azt, hogy a szén-monoxidos redukció elősegíti az ilyen ionpárok kialakulását.

Hidrogénes redukció után szintén többféle szimmetriájú, de csak Fe^{2+} ion jelenléte mutatható ki a Fe-MCM-41(20) mintában. Mivel a spektrumok felvétele a redukáló gázatmoszférában történt, a mérések nem feltétlenül alkalmasak a koordinációs állapot vizsgálatára, mert a reaktáns molekulák is koordinálódhatnak a vas-ionokhoz.

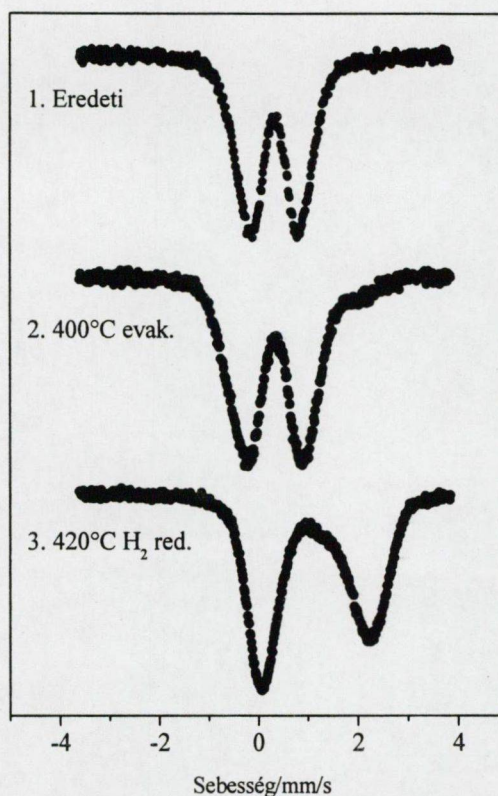
A hidrogénes redukciót követő visszaoxidálás és evakuálás után a mintában pontosan azok a specieszek találhatók, mint az eredeti dehidratált anyagban. Ez újabb bizonyíték a redoxi ciklus Py adszorpcióval már korábban kimutatott reverzibilitására. Az egyes komponensek aránya azonban kissé megváltozott. Az eredetihez képest csökkent mind a magas, mind az alacsonyabb szimmetriájú vas-ionok hányada, az autoredukcióra hajlamos vas-specieszek mennyisége pedig kb. 10 %-kal megnőtt. Ez azt mutatja, hogy a vas-ionok egy részének környezete a kezelések hatására irreverzibilis módon megváltozott, tehát a továbbiakban valószínűleg nem is vesz részt redoxi ciklusban. Az a tény, hogy a mintánkban jelenlévő vas jelentős mennyisége ellenállt a számos magashőmérsékletű kezelésnek megerősíti azt a korábbi állításunkat, hogy a vas ezekben a mintákban a szilikátvázhoz kapcsolódva, stabilizált állapotban található. További megerősítést jelent, hogy sem ebben, sem a nagyobb mennyiségű vasat tartalmazó mintában egyetlen esetben sem, még alacsony hőmérsékletű ($-196^{\circ}C$) mérések alkalmával sem, sikerült a kimutathatósági határt ($\sim 5\%$) meghaladó mennyiségű fémes vas komponensre utaló szextett jelenlétét kimutatni.

A magasabb vastartalmú mintánál (Fe-MCM-41(12)) ugyanazok a jelenségek figyelhetők meg (29. ábra /B), mint amiket az előzőekben leírtunk. Az eredeti anyagban kétféle szimmetriájú torzult oktaéderes vas-speciesz különböztethető meg, melyből az egyik komponens evakuálás hatására trigonális szimmetriájú lesz. Szén-monoxidos redukálás hatására itt is megjelenik az átmeneti oxidációs állapotú vas ionpár. Az egyetlen eltérés, hogy ebben a mintában a Mössbauer spektroszkópia segítségével nem mutatható ki az autoredukció. Ez ellentmond az adszorbeált Py infravörös spektroszkópiai vizsgálatával kapott adatoknak. Az ellentmondásra magyarázatul szolgálhatnak a különböző mérési

körülmények, a Mössbauer cellában alkalmazott kisebb vákuum, de további vizsgálatok is szükségesek a probléma tisztázásához.

A kis vastartalmú, tiszta ^{57}Fe izotóppal készült Fe-MCM-41 mintában az összes vas-ion detektálható a Mössbauer-spektroszkópiával. A templátmentesített, rehidratált mintában, a kis vastartalom ellenére is ugyanazokat a specieszeket találjuk, mint a korábban vizsgált, nagyobb vastartalmú mintákban. Itt is kimutatható, hogy evakuálás hatására megjelenik, a korábbiaknál nagyobb mennyiségben (44 %), a torzult tetraéderes koordinációjú speciesz, amely a zeolitokban megfigyelt $\equiv\text{Fe}(\text{OH})\text{-Si}\equiv$ helyekre jellemző Mössbauer paraméterekkel rendelkezik. A kis vastartalom miatt inkább elképzelhető valódi Brönsted-savas helyek kialakulása, hiszen az egyes vasatomok nagyon távol helyezkednek el egymástól, és nagyobb a valószínűsége, hogy a szilikátvázban oxigénnel tetraéderes pozícióba kerülhetnek. Ennek ellenére ebben a mintában is kimutatható az evakuálás hatására autoredukcióval kialakuló Fe^{2+} ionok jelenléte. Szén-monoxiddal redukálva a mintát, a vas-specieszek jelentős része nem redukálódik Fe(II) állapotig, azonban a kis vastartalom miatt vegyes állapotú vas ionpárok nem keletkeznek. Hidrogénes 400°C -os redukálás után is marad még kevés nem redukált vasion. Ez összhangban van a TPR eredményekkel, és a vas-ionok stabilis tetraéderes pozícióba történő beépülését bizonyítja, ahol az ionok nehezen redukálhatók.

A gömb morfológiájú minták Mössbauer-spektroszkópiai adatai hasonlítanak a hidrotermális módszerrel előállított mintákéhoz: más arányban, de ugyanazokat a specieszeket találjuk (31. ábra, 11. táblázat). Evakuálás hatására, kialakulnak a már azonosított alacsonyabb szimmetriájú tetraéderes és oktaéderes specieszek. Az autoredukció jelensége is megfigyelhető, azonban a többi mintánál jóval kisebb mértékben. Csak 6 % autoredukció hatására kialakult Fe^{2+} ion mutatható ki. Ez egyben azt jelenti, hogy kevesebb könnyen redukálódó komponens van a mintában, tehát valószínű, hogy a vas nagyobb mértékben beépült a vázszerkezetbe. Ezt alátámasztja, hogy a dehidratálás után a torzult tetraéderes koordinációjú komponens mennyisége ebben a mintában a legnagyobb, a vas teljes mennyiségének 50 %-a. A hidrogénben 420°C -on redukált minta - 196°C -on felvett spektruma alapján is csak Fe^{2+} ionok képződésére lehet következtetni, noha nem zárható ki a ki teljesen a kimutathatósági határ alatti mennyiségű (<5%), fémes komponens jelenléte sem.



31. ábra A gömb morfológiájú Fe-MCM-41(24) minta Mössbauer spektrumai

11. táblázat A gömb morfológiájú Fe-MCM-41(24) minta Mössbauer adatai

Előkezelés	Komponens	IS	QS	RI
Eredeti	Fe ³⁺ (okt. torzult)	0,34	1,30	53
	Fe ³⁺ (okt. szim.)	0,35	0,79	47
400°C evakuálás	Fe ³⁺ (okt. torzult)	0,34	0,97	44
	Fe ³⁺ (tetr. torzult)	0,32	1,57	50
	Fe ²⁺ (tetr.)	1,13	2,12	6
420°C H₂ redukció spektrum -196°C	Fe ²⁺ (okt.)	1,01	0,47	34
	Fe ²⁺ (okt.)	1,29	0,51	40
	Fe ²⁺ (tetr.)	0,98	0,74	25

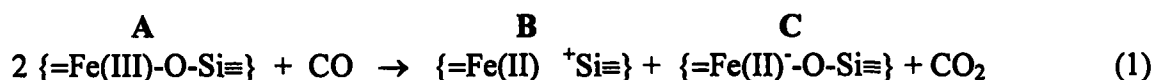
Az irodalmat áttekintve azt találtuk, hogy két kutatócsoport végzett részletesebb Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatot Fe-MCM-41 mintákkal. Tuel és munkatársai [71] a 2.3.2.1. fejezetben ismertetett elképzeléseiket a vas beépüléséről a HMS anyagok (lsd. 11. oldal) szerkezetébe részben Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálataikra alapozták. Közvetlen szintézis után, extrakcióval történt templáteltávolítás és kalcinálás után vizsgálták hidratált és dehidratált mintáikat. A szintetizált minta hidratált illetve dehidratált

formájának spektrumaira a legjobb illesztést két dublett felhasználásával kapták. A hidratált mintára kapott Mössbauer paraméterek gyakorlatilag megegyeznek a hidratált mintákra általunk mért értékekkel ($IS \sim 0,35$ QS $\sim 1,15$, és $0,7$). A hidratált vas specieszeket torzult oktaéderes szimmetriájú Fe^{3+} ionokként azonosították, viszont a dehidratálás után kapott értékek inkább a zeolitokban is megtalálható, torzult tetraéderes pozícióban lévő izolált Fe^{3+} ionok jelenlétére engedtek következtetni. Megállapították, hogy a beépült vas-specieszekhez vízmolekulák koordinálódhatnak, és hogy a hidratáció/dehidratáció reverzibilis folyamat, tehát a specieszeknek a csatornák felületén kell elhelyezkedniük. A templát hőkezeléssel történő eltávolítása után lényegesen megváltoztak a minták Mössbauer spektrumai. Ezt úgy értelmezték, hogy a vasatomok rácson kívüli, oktaéderes pozíciót foglalnak el, tehát valószínűleg nagydiszperzitású fém-oxidként találhatók a mezopórusokban.

Fröba és munkatársai [63] vas-nitráttal impregnált és hőkezelt MCM-41 és MCM-48 mintáik Mössbauer spektrumaiban a hematitra jellemző mágneses szextett megjelenése mellett megfigyelték az általunk is mért, kettős dublettre jellemző IS és QS értékeket is. Ezeket ultra kis részecskeméretű ($<3-4$ nm), szuperparamágneses tulajdonságú vas-oxidokra jellemző paraméterként azonosították. A magasabb QS értékű, tehát alacsonyabb szimmetriájú specieszekre jellemző dublettet a nanorészecskék felületi vasatomjaihoz társították, míg az alacsonyabb QS értékűt a részecskék belsejében elhelyezkedő vas-ionokhoz tartozó dublettel azonosították, a van der Kraan [109, 110] által javasolt „core-shell” modell alapján. Értelmezésüket nem találjuk helytállónak, mert már bebizonyítottak látszik [64], hogy az impregnáláskor a vasatomok egy része reakcióba léphet a szilikátvázsal, és ahhoz vázoxigéneken keresztül kapcsolódhat.

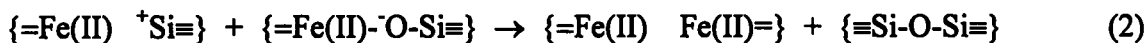
A Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok, valamint a TPR és infravörös spektroszkópiai vizsgálatok is azt mutatták, hogy a szén-monoxidos és a hidrogén redukció egymástól eltérő módon mehet végbe, habár mindkét esetben a minták reverzibilisen visszaoxidálhatók voltak. Véleményünk szerint a szén-monoxidos redukció az 1. egyenlet szerint mehet végbe, amikor is a szén-monoxid egy rácsoxigénnel szén-dioxiddá oxidálódik, melynek eredményeképpen egy negatív és egy pozitív töltésű, $2+$ oxidációs állapotú vasat tartalmazó, hibahelyes szerkezet képződik a szilikátrácsban.

A B és a C specieszben a vas koordinációs száma kettő illetve három.



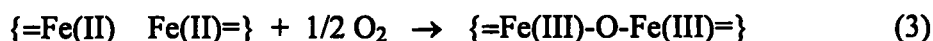
Hasonló szerkezet kialakulását már a zeolitok dehidroxileződésének magyarázatára is feltételezték [111]. Kicsi a valószínűsége, hogy az így kialakuló szilícium-specieszek stabilisak lehetnének. Inkább elképzelhető, hogy az egymás melletti vas- és szilíciumatomok elvándorolnak és a 2. egyenlet szerint, két oxigénen keresztül a szilikátrácshoz kapcsolódó vas-specieszek (D) keletkezhetnek.

D

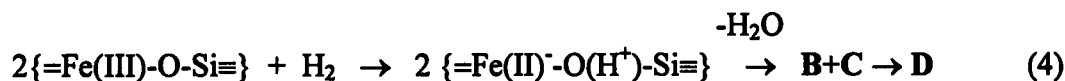


A redukciót követő oxidáció oxigén felvétellel és vas ionpárok kialakulásával jár:

E



A hidrogénnel történő redukciókor az oxigénnel hármasan koordinált, kétértékű vas negatív váztöltést hoz létre, melyet protonok semlegesítenek. Az így kialakuló gyengén Brönsted-savas hidroxilcsoportból vízleadással valószínűleg könnyen képződnek a korábban már ismertetett B és C típusú rácshelyek is (4. egyenlet).



Mössbauer-spektroszkópiai eredményeink alapján összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy korábbi várakozásainknak megfelelően mintáinkban a vas többféle koordinációs és redoxi állapotban lehet, amit az MCM-41 amorf falszerkezete és a sok szilanol csoport jelenléte tesz lehetővé. Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálataink szerint a vas jelentős része a szilikátrácshoz kapcsolódik. A vizsgálatok bizonyítékokat szolgáltatnak az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal már kimutatott autoredukció jelenségére és a vas reverzibilis redoxi viselkedésére.

5.6 Az MCM-41 minták katalitikus tulajdonságai

Mintáink savas és redoxi tulajdonságainak megfelelően olyan reakciókat próbáltunk keresni, melyek katalitikusan aktív savas illetve redoxi centrumokat igényelnek. Választásunk, a toluol benzil-kloridos alkilálására és a szén-monoxid oxigénes oxidálására esett.

5.6.1 A toluol alkilálása benzil-kloriddal

A Friedel-Crafts típusú reakciók fontos szerepet játszanak ipari intermedierek és dielektrikumok (pl. poli-klór-benzol származékok) előállításában, de például alkalmazzák a reakciót a benzinek minőségjavítására is. A homogén, folyadékfázisú reakciókban katalizátorként általában erős Brønsted vagy Lewis savakat (HF, H₂SO₄, vagy vízmentes AlCl₃) alkalmaznak, melyek azonban nem környezetbarát anyagok. Az AlCl₃ alkalmazása számtalan egyéb problémát is felvet (pl. fokozott korrózió, toxicitás, nagyfokú érzékenység a nedvességre, a használt katalizátor visszanyerése és ártalmatlanítása), ezért nagy szükség lenne ezen anyagok környezetbarát, könnyen elválasztható, nedvességre nem érzékeny szilárd savakkal történő helyettesítésére heterogén reakcióban. A legkézenfekvőbb megoldásként kínálgató szilárd savak, az erősen savas zeolitok (HY, H-ZSM-5) [112, 113] és szulfatált cirkónium-oxid [114] alacsony aktivitást mutattak például a benzol benzil-kloriddal történő alkilálási reakciójában. A cink- és nikkel-kloriddal kezelt, K10 montmorillonit bázisú katalizátorok [115] nagyobb aktivitásúak, de a monoalkilált termékekre nézve alacsonyabb szelektivitásúak. Arata és munkatársai már a hetvenes években [116] jó eredménnyel használtak vas-oxid és vas-szulfát katalizátorokat benzol alkilálásában alkil-kloridokkal. Békássy és munkatársai [117] aromás szénhidrogének benzil-kloridos alkilálásakor nagy aktivitást tapasztaltak redukálható fém-ionokkal (Fe³⁺, Sn⁴⁺, Cu²⁺) ioncserélt K10 montmorillonitokon, annak ellenére, hogy mintáik kevés Lewis-savas centrumot tartalmaztak. Vas-nitráttal impregnált zeolitok (H-ZSM-5, H-Béta), szilikagélek és MCM-41 anyagok aktivitását a benzol alkilálási reakciójában 80°C-on összehasonlítva Choudary munkatársai [118] úgy találták, hogy rövid reakcióidő (kevesebb, mint 15 perc) alatt, 90%-os konverzió mellett a legjobb szelektivitást a Fe₂O₃/H-β és a Fe₂O₃/MCM-41 minták alkalmazásával lehet elérni, még nedvesség jelenlétében is.

He és munkatársai [119] szintézis útján és utólagos módosítással előállított, növekvő mennyiségű vasat tartalmazó Fe-MCM-41 mintákat benzol alkilálási reakciójában (60°C, 1-2 óras reakcióidő) vizsgálva azt tapasztalták, hogy növekvő vastartalommal nőtt a konverzió (a Si/Fe=16 arányú mintánál már közel 100%-os), ugyanakkor a monoalkilált termékekre nézve is 100%-os szelektivitást tudtak elérni.

Figueras és munkatársai [120], primer amin templát felhasználásával előállított, különböző mennyiségű vasat tartalmazó HMS anyagokat alkalmaztak benzol, toluol, naftalin és származékai (metil-naftalin, metoxi-naftalin) benzil-kloriddal történő alkilálásában. Katalizátoraik a monoalkilezést tekintve állandó, 100%-os szelektivitást mutattak. A vastartalom növekedésével nőtt a konverzió, a legnagyobb fémtartalmú (Si/Fe= 15) mintával 75°C-on 90 perc alatt teljes átalakulás volt elérhető. Amint a 2.2.1. fejezetben már említettük, a HMS anyagokban, a nem-ionos felületaktív molekulák hidrogénhíd kötésekén keresztül kapcsolódnak a semleges szilikátvázhoz ($S^{0}T^0$ szintézis), ezért a templát a termékből kíméletesen, egyszerű extrakcióval eltávolítható. Figueras és kutatócsoportja [120] mégis úgy tapasztalta, hogy mintáikban - a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei szerint - már alacsony vastartalomnál is megjelennek a hematitra jellemző reflexiók. Mindez azt jelenti, hogy semleges szintézisközegekben a vas jelentős része nem épül be a szilikátvázba, hanem különálló oxid fázist képez. Kis vastartalmú mintáik nem mutattak aktivitást, a gyors felfűtés viszont kedvező hatással volt a minták aktivitására, ezért arra a következtetésre jutottak, hogy a szilikátvázba beépült izolált vas specieszek inaktívak, míg a katalitikusan aktív centrumok olyan kis vas-oxid vagy oxihidroxid részecskék lehetnek, melyek a mezopórusos hordozón nagy diszperzitásban stabilizálódtak.

A toluol benzil-kloriddos alkilálásában kapott vizsgálati eredményeinket a 12. táblázatban adjuk meg. Az eredmények jó egyezést mutattak az irodalmi adatokkal. A vastartalmú MCM-41 minták aktivitása 60°C-on kiemelkedő volt. A vastartalom növekedésével nőtt a konverzió, és a nagyobb vastartalmú mintákkal ezen a hőmérsékleten már 2 óra reakció idő után is teljes konverziót tudtunk elérni. A Figueras és munkatársai [120] által tapasztaltakkal ellentétben, már a legkisebb fémtartalmú Fe-MCM-41 minták is mutattak némi aktivitást, és minden anyagunk aktívabb volt, mint az említett kutatók hasonló összetételű készítménye. Polialkilált termékek az általunk előállított mintákon sem képződtek.

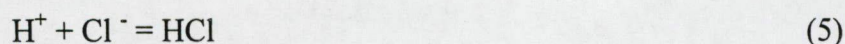
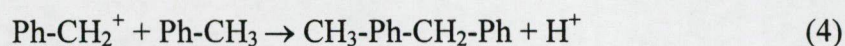
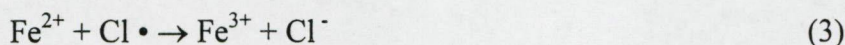
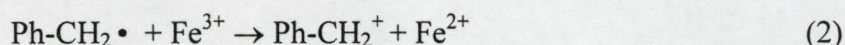
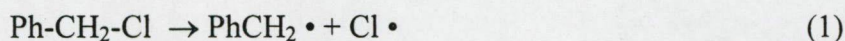
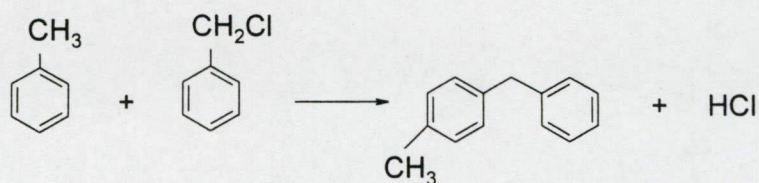
80°C-on az alumínium-, a réz- és a kobalt-MCM-41 mintákon is jelentős volt a konverzió, míg minden Fe-MCM-41 katalizátoron teljes volt az átalakulás.

12. táblázat A gömb morfológiájú MCM-41 mintákon mért konverzió toluol alkilálásban

Minta	Konverzió mol %		
	60°C/1 ó*	60°C/2 ó	80°C/2 ó
Si-MCM-41	0	0	0
Al-MCM-41(20)	0,8	1,4	100
Cu-MCM-41(45)	1,3	3,7	38
Cu-MCM-41(25)	1	1,4	-
Co-MCM-41(53)	0	0	89
Co-MCM-41(19)	7,4	18,7	-
Fe-MCM-41(113)	11,4	13,2	100
Fe-MCM-41(52)	35,4	78,2	100
Fe-MCM-41(24)	89	100	100
Fe-MCM-41(15)	100	100	100

* reakció hőmérséklet/ reakció idő

A 60°C-on kapott konverzió értékeket és az 5.3 fejezetben közölt savassági jellemzőket párhuzamba állítva megállapíthatjuk, hogy ugyan a Fe-MCM-41 mintáknál a vastartalom növekedésével párhuzamosan nő a Brönsted- és Lewis-savasság, a konverzió pedig ezzel arányosan növekszik. A Fe-MCM-41 mintákhoz hasonló erősségű és mennyiségű savas centrumot tartalmazó Al-MCM-41, valamint Co,- és Cu-MCM-41 mintákon viszont igen csekély az átalakulás. Más kutatócsoportok korábbi tapasztalatai is hasonlóak voltak. Egyértelmű összefüggést a minták savassága és az átalakulás mértéke között nem találtak. Az ellentmondás feloldására Békássy és munkatársai [117] a karbokationok képződésére új, redoxi reakciómechanizmust javasoltak (lsd. 1-5 egyenlet). A mechanizmusban a kezdőlépés a szén-klór kötés homolitikus bomlása, melyet valószínűleg a hőmérséklet erősen befolyásol. He és munkatársai [119] szerint 40°C-on és az alatti hőmérsékleten az Fe-MCM-41 anyagok ezért nem mutatnak aktivitást. A keletkező gyökök képesek lehetnek a jelenlévő vasat redukálni, és ezáltal karbokationokká oxidálódni. A karbokationok jelenléte alapvető a reakció szempontjából. Az elképzelés szerint, a redukált vas-ionok visszaoxidálását a keletkezett klór gyökök végzik el, míg az alkilálási lépésben keletkező protonok a klorid ionokkal sósavat alkotnak. A gyökök képződésére Cativiela és Figueras [121] ESR spektroszkópiai vizsgálatai szolgáltattak bizonyítékokat. A bázikus tallium-oxidról is bebizonyosodott, hogy képes alkilálási reakciókat katalizálni [122].



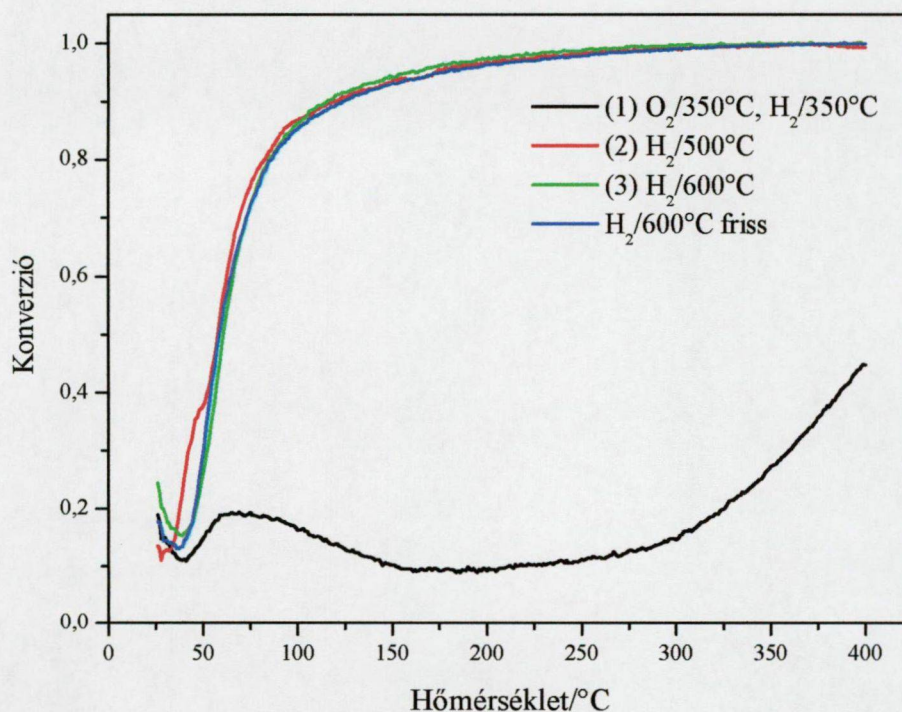
A Békássy által javasolt reakciómechanizmust Choudary és He is elfogadta, mivel magyarázattal szolgál a redoxi tulajdonságú vastartalmú minták kiemelkedő katalitikus aktivitására. Korábbi vizsgálataink során megállapítottuk, hogy az Fe-MCM-41 mintákban a vas a vázszerkezethez kapcsolódva található olyan formában, amely lehetővé teszi reverzibilis redukcióját-oxidációját. Ez magyarázatul szolgálhat mintáinknak az irodalomban közöltek meghaladó aktivitására. Magasabb hőmérsékleten a savas, de a vashoz hasonló redoxi tulajdonságokat nem mutató mintákon (Al-MCM-41, Cu-MCM-41, Co-MCM-41) valószínűleg a jól ismert karbokation képződésen alapuló, elektrofil szubsztitúciós mechanizmus szerint játszódhat le az alkilezés, ahol az egyes minták közti különbségeket a centrumok eltérő savassága indokolhatja.

Összefoglalóan elmondhatjuk, bár a toluol alkilálását benzil-kloriddal alapvetően savkatalizálta reakciónak tekintik, valószínűnek látszik, hogy a reakció vastartalmú MCM-41 anyagokon redoxi mechanizmussal játszódik le. Ezzel értelmezhetővé válik az MCM-41 készítmények kiemelkedő aktivitása, melyet az aktív helyként működő nagy diszperzitású, reverzibilisen redukálható-oxidálható vas specieszek jelenléte indokol.

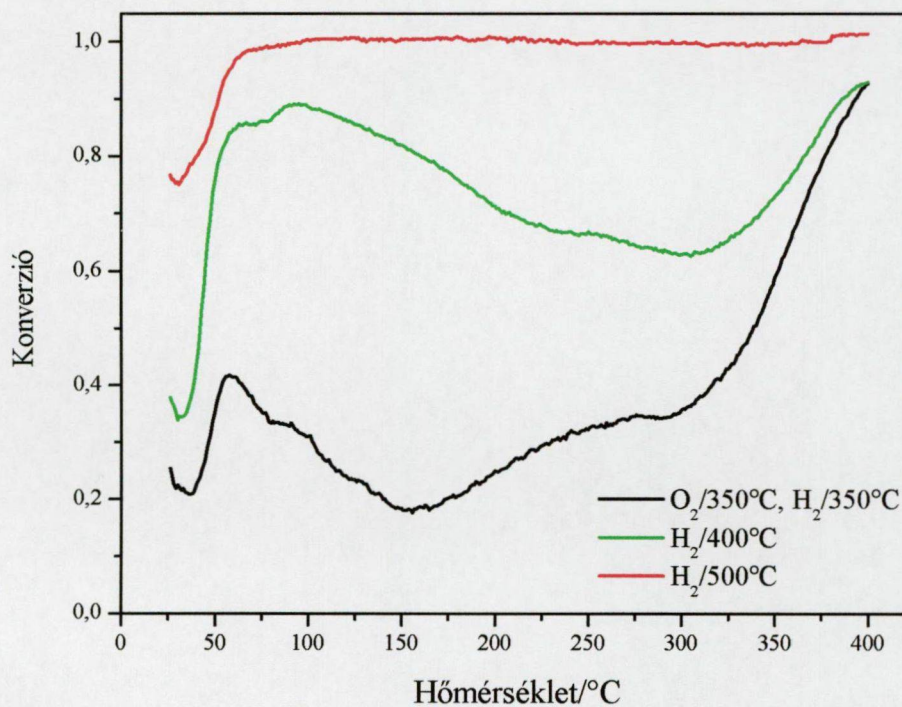
5.6.2 A szén-monoxid oxidációja

A szén-monoxid az emberi szervezet számára erősen mérgező, ezért a különböző ipari és egyéb tevékenységből (pl. közlekedés) származó szén-monoxid ártalmatlanítása környezetvédelmi szempontból igen fontos. Erre a legalkalmasabb megoldás szén-dioxiddá történő oxidálása oxigénnel. A zeolit krakk katalizátorok regenerálásakor, azaz a keletkező szén depozitumok leégetésekor, a tökéletlen égés következtében keletkező szén-monoxid oxidálására hordozós platina-katalizátorokat alkalmaznak. Számos technológiánál alacsony hőmérsékleten működő ($<100^{\circ}\text{C}$) oxidációs katalizátorra is szükség van. Ilyen például az autó motorok hidegindítását kísérő szén-monoxid emisszió csökkentése, vagy az ipari és egyéb folyamatokban keletkező véggázok szén-monoxid mentesítése, a gázok felmelegítése nélkül. Az alacsony hőmérsékletű szén-monoxid oxidációra a nemesfémek tartalmazó katalizátorok bizonyultak a legalkalmasabbnak. Korábban a platina, palládium, ródium tartalmú, vagy kétfémes (pl. Sn-Pt) hordozós katalizátorok [123, 124] álltak a tudományos érdeklődés középpontjában, az utóbbi évtizedben pedig a sokat ígérő oxid-hordozós aranytartalmú katalizátorok (pl. $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$, Au/TiO_2 , $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$, Au/MgO) [125].

Mivel a nemesfémek alkalmazása drága, és korlátozott mennyiségben is állnak rendelkezésre, olcsóbb átmeneti fémekkel történő helyettesítésük sok előnnyel járna. Janssen és munkatársai [126] úgy találták, hogy a Co_3O_4 vagy $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozóra felvitt kobalt-oxid 0°C alatt is képes katalizálni az oxidációt. Mivel magasabb hőmérsékleten ($>550^{\circ}\text{C}$) kobalt-spinell képződése miatt a katalizátor dezaktiválódik, még nem kerülhetett sor ipari alkalmazására. A szerzők szerint a kobalt-oxidon a szén-monoxid oxidációja a platinafémekre jellemző Langmuir- Hinshelwood mechanizmustól eltérő módon, a Mars-van Krevelen mechanizmus szerint játszódik le. A CO az oxid felületi oxigénjeivel reagál, és a kobalt-ionok egy alacsonyabb oxidációs állapotig redukálódnak. A részlegesen redukált kobalt-ionok a gázfázisú oxigénnel képesek aktív állapotba visszaoxidálódni. A szén-monoxid oxidációban vassal ioncserélt ZSM-5 és egyéb vastartalmú hordozós [127, 128] ill. nanoszemcsés vas-oxid katalizátorok [129] is aktívnak bizonyultak, azonban alacsony hőmérsékletű szén-monoxid oxidációt vastartalmú katalizátorokon eddig nem tapasztaltak. A kétféle szintézismódszerrel előállított Fe-MCM-41 mintán a szén-monoxid oxidációjában kapott eredményeinket a 32-33. ábrán mutatjuk be.



32. ábra Szén-monoxid hőmérséklet programozott oxidációja (10°C/p) Fe-MCM-41(20) mintán, (1. szintézismódszer) különböző, egymást követő előkezelések után (WHSV_{CO}=1,1 h⁻¹, áramlási sebesség: 70 ml/perc, 0,1g katalizátor, p_{O2}=p_{CO}=21 mbar)



33. ábra Szén-monoxid hőmérséklet programozott oxidációja (10°C/p) Fe-MCM-41(24) mintán, (2. szintézismódszer), különböző egymást követő előkezelések után (WHSV_{CO}=1,1 h⁻¹)

Megállapítottuk, hogy a katalizátorok előkezelési körülményei jelentősen befolyásolják az aktivitást. Az oxigénben, majd hidrogénben 350°C-on előkezelt mintán 50 %-nál magasabb konverziót az alkalmazott reakciókörülmények között, csak 350°C feletti hőmérsékleten lehetett elérni. A hidrogénben magasabb hőmérsékleten előkezelt, hidrotermálisan előállított Fe-MCM-41 katalizátoron már 60°C-on elérhető az 50 %-os átalakulás. A gömb morfológiájú minták aktívabbnak bizonyultak az 1. szintézismódszerrel előállított mintáknál, már 30°C-on 75 %-os konverziót, és már 100°C alatt teljes átalakulást mértünk (ld. 33. ábra). Az 500°C alatti hőmérsékleten előkezelt mintákon az aktivitás rendhagyó hőmérsékletfüggését figyeltük meg, azaz a kezdeti magasabb konverzió 150°C felett lecsökkent, majd 350°C felett újra növekedésnek indult. Ez azt jelezheti, hogy az alacsony hőmérsékletű és a magasabb hőmérsékletű reakció más-más mechanizmussal, vagy különböző katalitikusan aktív helyeken mehet végbe.

A különböző vastartalmú MCM-41 mintákat összehasonlítva, megállapíthatjuk, hogy az alacsony hőmérsékletű oxidációban mind a Fe-MCM-41(52) mind a Fe-MCM-41(15) minta aktív, azonban a kisebb vastartalmú minta kevésbé, mint a nagyobb vastartalmú. Ez azt valószínűsíti, hogy nem a szilikátvázhoz oxigéneként át kapcsolódó szeparált vas-ionok az aktív helyek, hanem inkább az egymáshoz közeli, részben a vázhoz, részben egymáshoz is kapcsolódó vasatom együtteseken, klasztereken mehet végbe a reakció. Nagyobb vastartalomnál nagyobb számban alakulhatnak ki ilyen típusú képződmények.

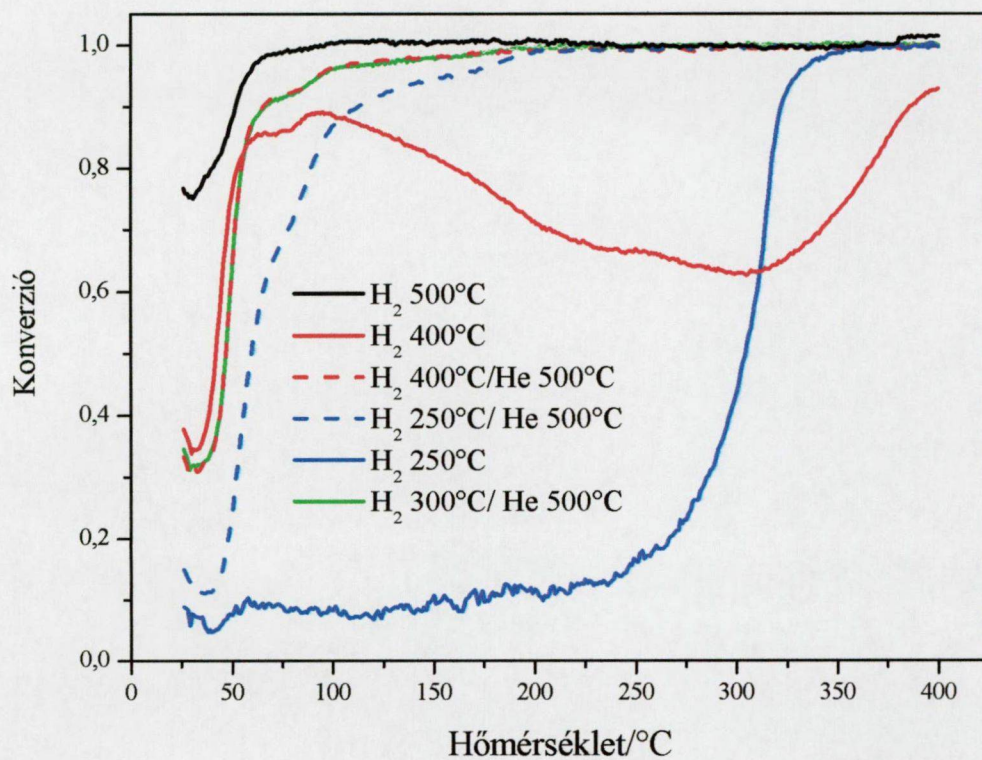
További érdekes jelenség, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten, 300-400°C-on hidrogénben redukált minták aktivitása megnő, ha magasabb hőmérsékleten (500°C), héliumban további kezelésnek vetjük alá (ld. 34. ábra). Még a megnövekedett aktivitás is kisebb volt viszont, mint az 500°C-on hidrogénben kezelt mintáké. A jelenségre magyarázatul szolgálhat, ha feltételezzük, hogy termikus autoredukció útján tovább nő a nagy aktivitásban felelős redukált vas-specieszek mennyisége. Szerepet játszhat még az is, hogy a katalitikusan aktív centromok jobban hozzáférhetővé válnak, mivel a magashőmérsékletű hőkezelés hatására erőteljesen lecsökken a hidrogénhidas kötésben lévő hidroxil csoportok mennyisége. Ezt a jelenséget infravörös spektroszkópiai vizsgálataink is alátámasztják.

Bár vastartalmú mintáink nagyon stabilisnak bizonyultak abban az értelemben, hogy többszöri oxidáció, redukció után is hasonló aktivitást mutattak a hőmérsékletprogramozott oxidációs reakció során, az alacsony hőmérsékletű fáradásvizsgálatok (35. ábra) azt mutatták, hogy a reakcióelegy oxigénfeleslegében a kezdeti magas aktivitás már néhány perc alatt jelentősen lecsökken. Ez azt mutatja, hogy a reakcióban olyan részlegesen vagy teljesen redukált állapotban lévő vas specieszek játszanak szerepet, melyek az oxidáló

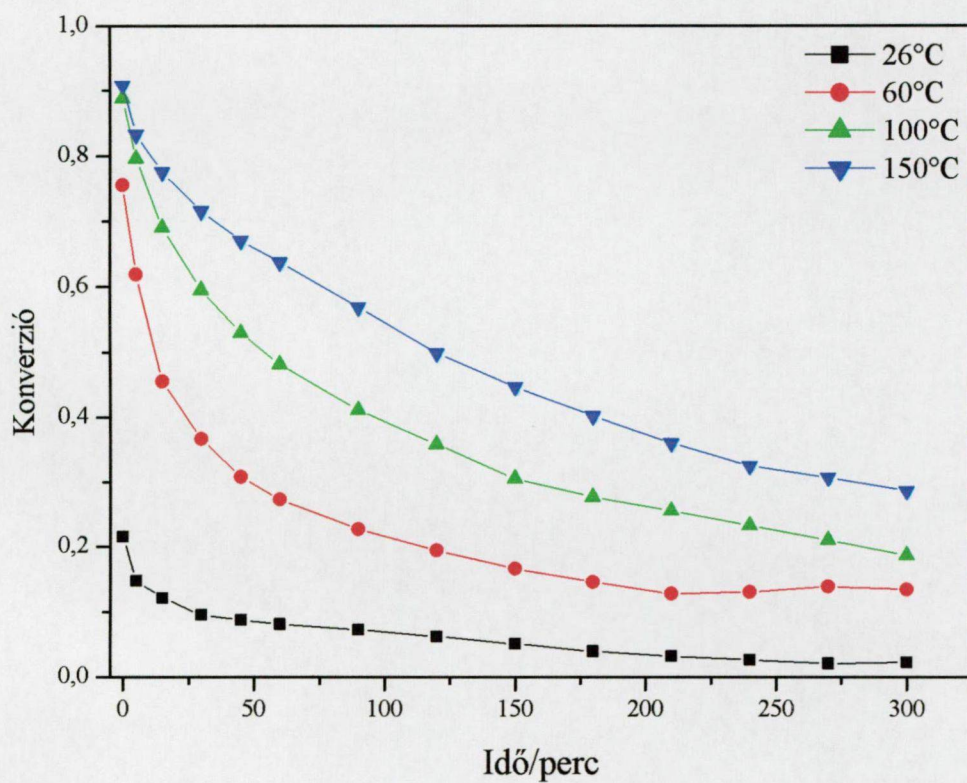
hatású reakcióelegyben gyorsan oxidálódnak. A reaktánsanyagban oxidált képződmények egy ismételt redukciókor újra aktiválódnak, azaz ismét képessé válnak a szén-monoxid oxidálását alacsony hőmérsékleten kiváltani.

A gömb morfológiájú réz és kobalt tartalmú MCM-41 mintákat vizsgálva megállapítottuk, hogy a reakcióban a minták aktívak (36. ábra). Az oxigénben előkezelt mintákon 300°C felett válik az átalakulás teljessé. Redukálás (H_2 , 350°C) hatására mindkét minta aktívabbá válik. A réztartalmú MCM-41-nél az aktivitás növekedés nagyobb mértékű, a 100%-os konverzióhoz tartozó hőmérséklet kb. 80°C-al alacsonyabbra tolódik el. A Cu-MCM-41 minták TPR vizsgálatának eredményei arra utalnak, hogy a nagydiszperzitású CuO klaszterek és a mintában még jelen lévő, a szilikátrácshoz kapcsolódó ionos réz-specieszek redukálódása együttesen okozza az aktivitás jelentős javulását.

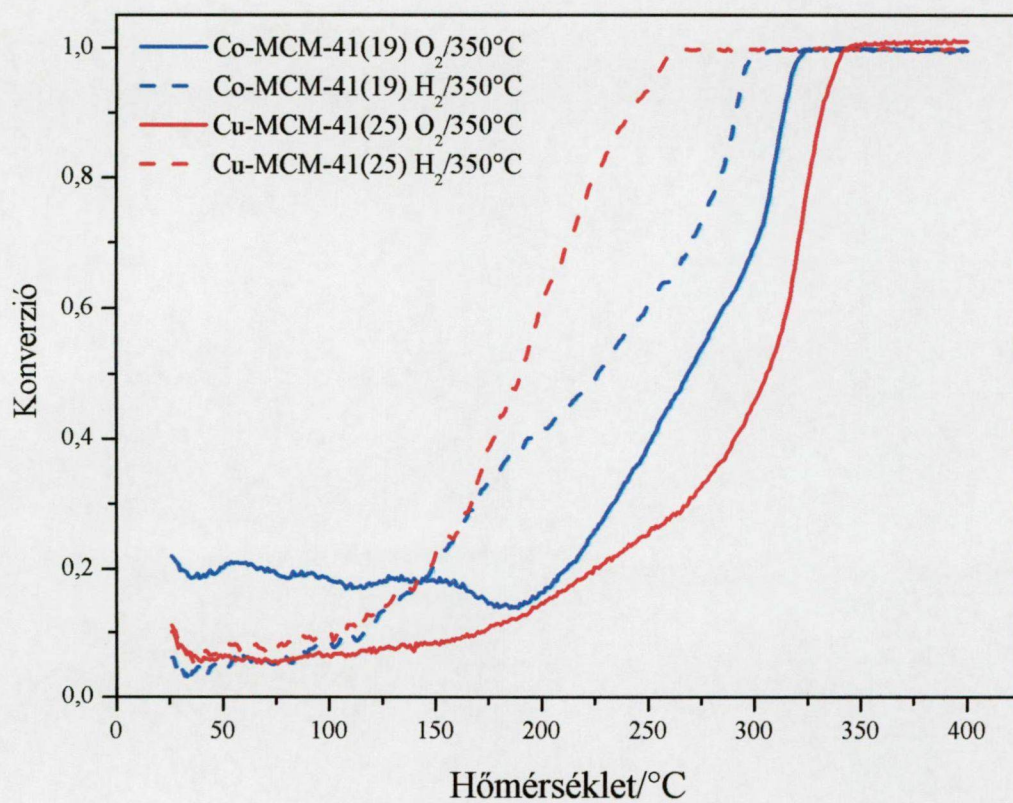
Összefoglalóan elmondhatjuk, hogy a készítményeink aktív katalizátorai a szén-monoxid oxigénes oxidációjának és valószínűleg más redoxi mechanizmusú reakcióknak is. A Fe-MCM-41 minták eddig még nem ismert tulajdonsága, hogy az említett reakciót alacsony hőmérsékleten katalizálják. Az aktivitás valószínűleg a szilikátvázhoz kapcsolódó, reverzibilisen oxidálható-redukálható, de nem izolált vas specieszeknek tulajdonítható.



34. ábra Szén-monoxid hőmérséklet programozott oxidációja (10°C/p) Fe-MCM-41(24) mintán különböző előkezelések után (WHSV=1,1 h⁻¹)



35. ábra Szén-monoxid oxidációja a Fe-MCM-41(20) mintán az idő függvényében különböző hőmérsékleteken (Előkezelés: O_2 : 350°C, H_2 500°C, WHSV=1,1 h⁻¹)



36. ábra A Co-MCM-41(19) és a Cu-MCM-41(20) minták aktivitása CO hőmérséklet programozott oxidációjában, különböző előkezelések után (WHSV=1,1 h⁻¹)

6. Összefoglalás

Munkánk során különböző eljárásokkal vas-, réz- és kobalttartalmú szilikát vázú MCM-41 anyagokat szintetizáltunk, tanulmányoztuk az anyagok szerkezeti, morfológiai tulajdonságait, valamint az átmenetifém specieszek beépülésének módját, redoxi és katalitikus tulajdonságait.

Az MCM-41 anyagok előállítása során, S^+T^- típusú szintézismódszeren alapuló, kétféle eljárást alkalmaztunk, melyek a kiindulási anyagok (szilikátforrás, oldószer, kristályosítást elősegítő katalizátor) és a reakció körülmények (hőmérséklet, kristályosítási idő) tekintetében lényegesen különböztek egymástól. A keletkezett termékek szerkezeti és morfológiai tulajdonságainak megállapítására, illetve összehasonlítására röntgen pordiffrakciós, N_2 -adszorpciós és elektronmikroszkópos vizsgálatokat használtunk. Mindkét eljárással jó rendezettségű, nagy fajlagos felületű MCM-41 anyagokat állítottunk elő, melyekben a pórusok átmérője átlagosan 2,5-3 nm között volt. Az első, hidrotermális szintézismódszer szabálytalan alakú szemcséket eredményezett, míg a második szol-gél eljárás alkalmazásakor szabályos, de különböző átmérőjű gömb alakú részecskék keletkeztek.

Megállapítottuk, hogy az átmeneti fémek az MCM-41 vázszerkezetébe korlátozott mennyiségben építhetők be. A legnagyobb vastartalmú, Si/Fe~12-15 arányú Fe-MCM-41 anyagoknál, a kisebb vastartalmú mintákhoz képest, a szerkezeti rendezettség lényeges romlását, a fajlagos felület csökkenését és a szemcsék alakjának megváltozását tapasztaltuk. Ezek a jelenségek a második módszerrel előállított Cu-, Co-MCM-41 minták esetében már kisebb fémtartalomnál (Si/Me=20-25) is megfigyelhetők voltak. Általános tendenciaként említhetjük, hogy a fémtartalom növekedésével nőtt a pórusokat elválasztó amorf szerkezetű szilikát falak vastagsága, ami azonban nem mindig párosult a pórusátmérő csökkenésével.

További fontos megállapításunk, hogy röntgen pordiffrakciós vizsgálattal az eredeti, templátmentesített mintákban fém vagy fém-oxidok jelenlétére utaló reflexiók nincsenek.

Lényeges különbséget tapasztaltunk a különböző módon előállított minták N_2 -adszorpciós izotermáin megjelenő adszorpciós-deszorpciós hiszterézis típusában. A hidrotermális úton készült anyagoknál a $p/p_0=0,5-1$ relatív nyomás tartományban, a legkisebb vastartalmú minta kivételével, minden esetben H3-H4 típusú hiszterézis volt tapasztalható. A gömb morfológiájú mintáknál egyik izotermán sem jelentkezett ez a fajta

hiszterézis jelenség. Irodalmi adatok és a deszorpciós ágból számított pórusméret-eloszlás alapján, az említett hiszterézis hurok megjelenésére, az MCM-41 szerkezethez tartozó elsődleges mezopórusoktól különböző, nagyobb átmérőjű másodlagos mezopórusok képződése, az MCM-41 csatornák falának átszakadása adhat magyarázatot. A nagyobb pórusok jelenléte kis mértékben ugyan csökkenti a minták rendezettségét, de a katalitikus folyamatokban jobb anyagtranszportot tesz lehetővé.

Adszorbeált piridin infravörös spektroszkópiai vizsgálatával megállapítottuk, hogy csak vastartalmú mintáinkban fordulnak elő Brönsted-savas alakulatok. Ezek az alakulatok a zeolitok Brönsted-savas helyeihez hasonlóak, azaz a szilíciumatomokat helyettesítő, tetraéderesen koordinált vasatomokon kialakult hidróxid hidroxil csoportok lehetnek, vagy az oxigéneken keresztül három szilíciumatomhoz kötődő, trigonális koordinációjú vasatomokon képződnek, ha az koordinációs kötéssel vízmolekulát köt meg. A szilikátvázhoz oxigénatomokon keresztül alacsonyabb szimmetriájú környezetben kapcsolódó vas atomok Lewis-savas centrumok, melyeket piridin-adszorpciós módszerrel szintén kimutattunk.

A réz- és kobalttartalmú MCM-41 mintákban csak Lewis-savas centrumok vannak. A Lewis-savas helyek jelenléte mindenképpen arra utal, hogy a vizsgált átmenetifémek legalább részben beépültek a szilikátvázba, mivel a külön fázist képező fénoxid-klaszterekhez a piridin nem koordinálódik. Az átmenetifémek beépülését támasztja alá az a megfigyelés is, hogy a fémtartalommal arányosan növekedett a Lewis- és Brönsted-savas helyekhez kötődő piridin mennyisége. Kivételt csak a Cu-MCM-41 anyagok képeztek, ami arra utal, hogy a kétértékű fém csak igen korlátozott mértékben képes beépülni a szilikátvázba.

Az átmenetifém-tartalmú MCM-41 minták redoxi viselkedését hőmérséklet programozott redukciós vizsgálatokkal követtük nyomon. A vastartalmú mintákban a Fe^{2+} és Fe^{3+} oxidációs állapotban előforduló vas megkülönböztetésére az ezeken a vas-specieszeken koordinációsan kötődő piridin eltérő hullámszámnál jelentkező infravörös abszorpciós sávjai is alkalmasak voltak.

A kétféle módszerrel előállított Fe-MCM-41 minták redoxi tulajdonságai teljesen hasonlóak. Hidrogén TPR vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy 700°C-ig csak egy elektron átmenetnek megfelelő redukció megy végbe, vagyis a templáteltávolítást követően a mintákban jelenlévő Fe^{3+} -ionok Fe^{2+} állapotig redukálhatók. A nagyobb vastartalmú mintákban a vas egy csekély hányada fémes állapotig is redukálódhat. Magasabb hőmérsékleten (1050°C) minden mintában a vas teljes mennyisége fémes állapotig

redukálódik, azonban mivel a redukciós hőmérséklet meghaladja a minták hőstabilitási határát, számolnunk kell az MCM-41 szerkezet részleges, vagy teljes összeomlásával. A TPR vizsgálatok azt igazolják, hogy a vas, - annak következtében, hogy oxigénatomokon keresztül a szilikátrácshoz kapcsolódik – nagy diszperzitásban stabilizálódott az MCM-41 szerkezetében.

Az infravörös spektroszkópai vizsgálatok eredményei alapján elsőként számoltunk be arról, hogy a mintákon adszorbeált piridin gyűrűrezgéseinek sávja eltolódik attól függően, hogy a piridin milyen oxidációs állapotú vas-ionhoz kapcsolódik. A redukciót követően, az alacsonyabb hullámszámnál ($1449/1606\text{ cm}^{-1}$) megjelenő sávokat a Fe^{2+} kationokhoz, míg oxidált mintákban, a magasabb hullámszámnál ($1454/1614\text{ cm}^{-1}$) mutatózó piridin sávokat a Fe^{3+} ionokhoz koordinatív kötással kapcsolódó piridin 8a/19b gyűrűrezgéseként azonosítottuk. A módszer segítségével bizonyítottuk, hogy a Fe-MCM-41 minták reverzibilisen redukálhatók és oxidálhatók, továbbá, hogy magas hőmérsékleten nagy vákuumban autoredukció is lejátszódik. Ezek a megfigyelések arra utalnak, hogy a vas legnagyobb része másként épül be az MCM-41 amorf szilikátfalába, mint a zeolitok kristályrácsába. Olyan stabilis, alacsony szimmetriájú vas specieszek lehetnek jelen ezekben az anyagokban, melyek a szilikátvázhoz két, vagy három oxigénen keresztül kapcsolódnak. Redukálódásuk rácsbeli pozíciójukat nem változtatja meg.

A vastartalmú MCM-41 minták *in situ* előkezelését követő Mössbauer spektroszkópai vizsgálatai az előzőekben megfogalmazottakkal egybehangzó eredményekre vezettek. A templátmentesített és rehidratált mintákban kétféle szimmetriájú, oktaédes koordinációjú vas-specieszt különböztettünk meg. A magasabb szimmetriájú specieszekből a víztávolítás hatására trigonális, vagy torzult tetraédes koordinációjú vas alakult ki, míg az alacsonyabb szimmetriájú specieszekre a dehidratálás csak kismértékben volt hatással. Úgy gondoljuk, hogy a vas a csatornák felszínéhez közel könnyen képes koordinációs környezetét vízmolekulákkal betölteni, míg a szilikátfalban csak szilanol csoportokat vonhat koordinációs szférájába. A dehidratálás elsősorban a koordinált vízmolekulák számát csökkenti.

A reverzibilis redukálhatóságot és oxidálhatóságot valamint az autoredukció jelenségét mintáink Mössbauer spektroszkópai vizsgálatának eredményei szintén igazolták. A különböző redukáló szerekkel (H_2 , CO) végzett redukció eltérő mechanizmusára ugyancsak ez a módszer szolgáltatott bizonyítékokat.

A Cu-MCM-41 minták hidrogénes TPR vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a Cu^{2+} -ionok egy része alacsonyabb, míg a többi csak magasabb hőmérsékleten redukálható,

azonban 400°C-ig a réz teljes mennyisége teljesen fémes állapotba kerül. Mindez arra utal, hogy a két vegyértékű fémek kémiai természetének megfelelően a réz(II)ionok gyengébben kötődnek a szilikátvázhoz, mint a három vegyértékű fémionok. Már a templáteltávolítást követően a réz egy része valószínűleg finoman diszpergált réz-oxid és a szilikátvázhoz egy oxigénen keresztül kötődő Si-O-Cu-OH képződmények formájában van jelen. Vannak a Cu-MCM-41 mintában olyan Cu^{2+} ionok is, melyek két oxigénen keresztül kapcsolódnak a szilikátvázhoz. Bár ezek a készítmények is redukálhatók és oxidálhatók, az ismételt kezelések hatására egyre csökken az redoxi folyamatban résztvevő specieszek mennyisége. A szilikátvázból kilépő réz-ionokból az MCM-41 csatornáiban olyan kisméretű rézoxid-klaszterek képződnek, melyek röntgen pordiffrakcióval nem mutathatók ki.

A kobalttartalmú MCM-41 minták redoxi tulajdonságait, eltérően a Fe-, és Cu-MCM-41 anyagainktól, jelentős mértékben befolyásolták az előállításukra alkalmazott szintézis körülmények.

Az első módszerrel előállított Co-MCM-41(20) mintában, az irodalomban leírt impregnált Co/MCM-41 anyagoknál ugyan jóval magasabb hőmérsékleten (700-800°C), de teljes mennyiségben fémes állapotig redukálható a kobalt. A templátmentesített, oxidált mintában infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal Lewis-savas centrumokat is kimutattunk. Utóbbi eredmények arra utalnak, hogy a mintában egyaránt vannak szilikátvázhoz erősen kötődő kobalt-ionok és nagydiszperzitású kobaltoxid-részecskék.

A gömb morfológiájú Co-MCM-41 mintákban 800°C-ot meghaladó hőmérsékleten is csak a kobalt egy része redukálható fémes állapotig. Úgy gondoljuk, hogy az ammóniát tartalmazó szintézis elegyben kobalt-ammin-komplex képződik. A komplexben az atomi diszperzitású kobalt és a szilikát anionok reakciójában, a templáteltávolítás során, nagy stabilitású, a redukáló reagensekkel szemben ellenálló kobalt-szilikát alakult ki. Katalitikus szempontból a nehéz redukálhatóság nem minden esetben jelent előnyt, mert sok reakcióban inkább nagydiszperzitású fém részecskék jelenléte lenne kívánatos.

Az minták katalitikus tulajdonságait két reakcióban vizsgáltuk.

A toluol benzil-kloridos folyadékfázisú alkilálásában a Fe-MCM-41 minták különösen hatékonyak bizonyultak. A minták vastartalmával arányosan növekedett a konverzió. A reakcióidő növelésével még a kisebb fémtartalmú katalizátorokon is közel teljes átalakulást lehetett elérni. A kobalt és réztartalmú MCM-41 minták hasonló körülmények között csekély aktivitást mutattak. A reakciót alapvetően savkatalizálta folyamatnak tekintik. Az Fe-MCM-41 mintákkal elérhető kiemelkedően magas átalakulást a minták viszonylag kevés Brönsted-savassága nem indokolja. Eredményeink valószínűsítik, hogy a reakció

intermedierjei, a benzil-karbénium ionok, a Békássy és munkatársai [117] által javasolt redox mechanizmussal képződnek.

A Fe-MCM-41 minták, a szén-monoxid oxigénes oxidációjában is kiemelkedő aktivitásúak voltak. Míg az oxigénnel 350°C-on történő előkezelést követően csak 300-350°C-on érhető el a CO teljes oxidációja szén-dioxiddá, addig a minták magas hőmérsékletű hidrogénes redukálása (500-600°C) után már szobahőmérséklethez közeli hőfokon (40-50°C) is teljessé válik a CO konverzió. A réz- és kobalttartalmú MCM-41 mintáink azonos hidrogénes előkezelés után csak 200-250°C-on mutattak az Fe-MCM-41 mintákhoz hasonló aktivitást. Az Fe-MCM-41 minták az időtartam vizsgálatokban, nagy oxigénfelesleg mellett viszonylag rövid idő alatt oxidálódtak és elvesztették korábbi aktivitásukat. Újabb redukálást követően azonban ismét elérhető volt a magas kezdeti konverzió. Vizsgálatainkkal megállapítottuk azt is, hogy egy alacsonyabb hőmérsékletű redukció (300-400°C) és egy azt követő, magasabb hőmérsékletű, inert gázban végzett hőkezeléssel hasonlóan aktív katalizátor állítható elő, mint magas hőmérsékletű redukálással. Ez arra mutat, hogy a katalitikus aktivitásért az egymáshoz közel elhelyezkedő $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ vegyes oxidációs állapotú ionos, a szilikátvázhoz oxigéneken keresztül kapcsolódó specieszek lehetnek a felelősek. Oxigénfeleslegben az alacsonyabb oxidációs állapotú ion oxidálódhat, ezáltal a minta elveszíti katalitikus aktivitását.

Katalitikus kísérleteink eredményei alapján úgy véljük, hogy a Fe-MCM-41 anyagok hatásos katalizátorai lehetnek más szelektív oxidációs reakciónak is.

7. Summary

Iron, copper, and cobalt containing MCM-41 materials were prepared by direct synthesis method and their structural, morphological properties as well as the incorporation of transition metal species, redox and catalytic properties were investigated.

Transition metal containing samples were synthesized by two, S⁺T type methods, differing in the materials used (silicate source, solvent, catalyst), the reaction time and temperature. The structural and morphological properties of the samples were characterized by X-ray powder diffraction, N₂ adsorption and transmission electron microscopy measurements. We succeeded in preparing well ordered MCM-41 materials with high specific surface area by both synthesis methods. The diameters of the mesopores formed were between 2,5-3 nm. The particles of the samples prepared by the first synthesis method showed no characteristic shape, while those prepared by the second one possessed spherical morphology.

Textural investigations confirmed that only limited amount of transition metals can be incorporated into the structure of MCM-41. In case of Fe-MCM-41 prepared by any of the methods, deterioration of the structure could be observed only in samples with the highest amount of iron (Si/Fe=12-15), while Cu-, and Co-MCM-41 samples showed the same phenomenon even with lower metal content (Si/Me=20-25). There was a clear tendency to thickening of the walls with increasing metal content, not followed in each case by the decrease of the pore diameter.

Important to note the lack of reflexions of metals or metal oxides in the X-ray spectra of the original template free samples.

There were essential differences in the hysteresis behavior of nitrogen adsorption isotherms of samples prepared by the two different synthesis methods. Samples synthesized by the hydrothermal method (except with the lowest iron-content) exhibited a H3-H4 type hysteresis loop in the relative pressure range $p/p_0=0,5-1$, while the samples with spherical morphology possessed only a slight hysteresis in the capillar condensation range ($p/p_0=0,3-0,4$). Pore size distribution curves showed and literature data also supported that the former hysteresis phenomenon can be attributed to the extensive structural defect holes amid the nanochannels. The linear channel system of MCM-41 becomes interconnected through these defect holes, which makes the diffusion of the molecules inside the structure more effective.

Only iron containing MCM-41 materials have Brönsted acidic character as revealed by the infrared spectroscopic investigation of adsorbed pyridine (Py). This type of acid site can be attributed to bridged hydroxyls compensating the negative charge of a tetrahedrally coordinated iron atom in the silicate framework or to an assembly consisting of a trigonally coordinated iron atom connecting to three silicons through oxygen atoms and a coordinating polarized water molecule. Iron atoms with lower coordination symmetry connecting to the silicate framework through oxygens can create Lewis acid type sites that can be identified also by IR spectroscopy.

Copper and cobalt containing samples contained only Lewis acid sites. The presence of this type of acidity evidences that at least a part of the transition metals are incorporated into the MCM-41 structure, because Py can not react with bulk metal oxide clusters. The incorporation of transition metals was also supported by the fact that the intensity of the Py bands associated with the Brönsted and Lewis acid sites increased with increasing metal content. The Cu-MCM-41 samples were the only exception, indicating that Cu^{2+} can really substitute silicon in limited amount in MCM-41 framework.

The redox behavior of the transition metal containing samples were investigated by temperature programmed reduction (TPR) method while in case of iron containing materials one could differentiate between the oxidation states (Fe^{2+} , Fe^{3+}) of iron by the ring vibrations of Py coordinatively bound to these species, appearing at different wavenumbers.

The redox behavior of the Fe-MCM-41 samples prepared by the two synthesis methods were similar. TPR investigations showed that only one electron transfer took place up to 700°C, i.e., the Fe^{3+} ions present in the template free samples can be reduced to the divalent state. The samples with higher iron content can be reduced to the metallic state to some extent (1-5%). At higher temperatures (1050°C) reduction proceeds totally to metallic state, but this temperature is beyond the limit of thermal stability of the samples, indicating the partial or total collapse of the structure. TPR investigations evidenced that iron is stabilized in the mesoporous structure as a consequence of its connection to the silicate framework via oxygens.

By the results of the infrared spectroscopic investigations, we reported for first time the fact that the band due to the ring vibration of adsorbed Py is shifted depending on the oxidation state of the coordinated iron ion. After reduction the band appearing at lower wavenumbers (1449/1606 cm^{-1}) can be associated with the ring vibrations of Py coordinatively bound to Fe^{2+} ions, while those appearing in oxidized samples at higher

wavenumbers (1454/1614) to the trivalent Fe^{3+} ions. By means of this method the existence of a reversible redox cycle by the consecutive reductions and oxidations were proved, and also the autoreduction of iron species in samples pretreated at high temperature applying high vacuum could be evidenced. These facts support that iron can be incorporated into MCM-41 structure in a different way than in case of zeolites. We suppose that iron species with lower symmetry, reducible without leaving the frame, are stabilized by the connection to the silicate framework.

Mössbauer spectroscopic investigations of the Fe-MCM-41 materials pretreated *in situ* also supported our formerly mentioned conceptions. In parent, template free materials two types of octahedrally coordinated (with higher and lower symmetry) iron species can be differentiated. After dehydration trigonally or tetrahedrally (distorted) coordinated iron species are formed from the ones with higher symmetry, while dehydration practically does not affect the iron atoms with lower symmetry. Iron species with higher symmetry are suggested to be located on the surface of channel walls completing the coordination sphere with water molecules, while those with lower symmetry can be found in the silicate wall surrounded by silyanol groups. The Mössbauer spectroscopic investigations also evidenced the existence of the redox cycle and the autoreduction. By means of this method the different reduction mechanism of the samples by H_2 and CO were also proved.

TPR curves of the Cu-MCM-41 samples showed that a part of copper can be reduced at lower temperatures, while an other part on higher. The whole metal content of the samples can be reduced to the metallic state up to 400°C. This suggests that, owing to the nature of divalent elements, the copper ions are connected to the silica framework in a less stabilized way than the iron in Fe-MCM-41 samples. We suppose that after template removal copper species can be found in MCM-41 partly as finely dispersed CuO in the channels and partly as Si-O-Cu-OH species connected by one oxygen to the silica framework. Hardly reducible species are thought to be connected by two oxygen atoms to the silica framework. A reversible redox cycle can also be observed in these samples, but the amount of species taking part in this phenomenon is decreasing during the subsequent reduction-oxidation process. Highly dispersed CuO clusters located probably in the pores are formed from copper ions leaving the framework as evidenced by the absence of XRD reflexions.

The redox behavior of the Co-MCM-41 samples are influenced by the preparation method. The samples synthesized by the first method could be reduced to the metallic state up to 800°C. IR spectroscopy of adsorbed pyridine evidenced that the samples contain

Lewis acid sites. These facts point towards that in this sample both cobalt ions connected to the silica framework and highly dispersed cobalt oxide clusters are present.

Co-MCM-41 samples with spherical morphology could be reduced over 800°C only partly to the metallic state. We can conclude that due to the synthesis method (ammonia containing solution, formation of cobalt-amin complex) cobalt can be found in synthesis gel in atomic dispersion. During template removal these cobalt species can react with silicate anions forming highly stable, hardly reducible cobalt silicates. The formation of the latter silicates is disadvantageous from catalytic point of view, because in numerous reactions finely dispersed metallic clusters are needed.

The catalytic behavior of the transition metal containing MCM-41 samples were tested in two reactions.

In alkylation of toluene with benzyl-chloride at 60°C, after one hour reaction time Fe-MCM-41 samples are proved to be very active catalysts. The conversion increased with increasing iron content. After two hours at the same temperature the conversion was almost complete also with samples containing lower amount of iron. Cobalt and copper containing samples showed hardly any activity among the same reaction conditions. Although this reaction is considered basically to an acid catalysed one, the high activity of the Fe-MCM-41 samples can be interpreted by the formation of carbocations in a redox mechanism suggested by Békássy et al. [117].

Fe-MCM-41 samples exhibited also extraordinary activity in oxidation of CO. Pretreating the samples in oxygen and subsequently in hydrogen at 350°C total conversion could be achieved over 350°C. Reducing the samples at higher temperatures (500-600°C) resulted in total conversion at near room temperature, at 40-50°C. The cobalt and copper containing samples showed the same activity at 200-250°C, after reduction at 500°C. In time-on-stream investigations the activity rapidly decreased in the reaction mixture containing oxygen in excess, but after regeneration in hydrogen the original activity returned. Reducing at lower temperature in hydrogen (350°C) followed by heat treatment in helium at 500°C also resulted in low temperature total conversion. These facts support that the catalytic activity is due to adjoining $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ species with mixed valency located on the surface of pores connected to the silica framework. In the presence of excess oxygen or hydroxyl groups the reduced component can be reoxidized losing the catalytic activity.

The result of the catalytic investigations presumes that Fe-MCM-41 materials can be effective catalyst in other type of selective oxidation reactions.

Irodalomjegyzék

- [1] Corma, A., *Chemical Reviews*, **1997**, 97, 2373.
- [2] Vaughan, D.E.W., Maher, P.K., Albers, E.W., US Patent 3 838 037, **1974**
- [3] Manton, M.R.S., Davidtz, J.C., *J. Catal.* **1979**, 60, 156.
- [4] Corma, A., Pérez Pariente, J., Fornés, V., Rey, F., Rawlence, D., *Appl. Catal.* **1990**, 63, 145.
- [5] Belussi, G., Perego, C., Peratello, S., Previde Massara, E., Perego, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 85.
- [6] Corma, A., Martinez, A., Pergher, S., Peratello, S., Perego, C., Belussi, G., *Appl. Catal. A*, **1997**, 3687.
- [7] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., *Nature* **1992**, 359, 710.
- [8] Vartuli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H., Sheppard, E.W., *Chem Mater.*, **1994**, 6, 2317.
- [9] Vartuli, J.C., Kresge, C.T., Roth, W.J., McCullen, S.B., Beck, J.S., Schmitt, K.D., Leonowicz, M.E., Lutner, J.D., Sheppard, E.W., Proceedings of 209th National Meeting, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Anaheim, CA, **1995**, 21.
- [10] Feuston, B.P., Higgins, J.B., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 4459.
- [11] Behrens, G., Stucky, G. D., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 696.
- [12] Kleestorfer, K., Vinek, H., Jentys, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 117, 34.
- [13] Stucky, G.D., Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Margolese, D., Kumar, D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M., Chmelka, B.F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 240, 187.
- [14] Solovyov, L.A., Kirik, S.D., Shmakov, A.N., Romannikov, V.N. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 44-45, 17.
- [15] Schacht, S., Janicke, M., Schüth, F., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 22, 485.
- [16] Jentys, A., Kleestorfer, K., Vinek, H., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 27, 328.
- [17] Barrett, E.P., Joyner, L., Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
- [18] Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A., Langmuir, **1997**, 13, 6267.
- [19] Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 583.
- [20] Sayari, A., Liu, P., Kruk, M., Jaroniec M., *Chem Mater.*, **1997**, 9(11), 2499.

-
- [21] Romero, A.A., Alba, A.D., Zhou, W., Klinowsky, J., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 5294.
- [22] Huo, Q., Margolese, D.I., Stucky, G.D., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147.
- [23] Huo, Q., Margolese, D., Ciesla, U., Feng P., Gier, T.E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P., Schüth, F., Stucky, G.D., *Nature*, **1994**, 368, 317.
- [24] Yada, M., Machida, M., Kijima, T., *Chem. Commun.*, **1996**, 769.
- [25] Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Demuth, D.G., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B.F., Schüth, F., Stucky, G.D., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1176.
- [26] Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., *Science*, **1995**, 267, 865.
- [27] Bagshaw, S.A., Prouzet, E., Pinnavaia, T.J., *Science*, **1995**, 269, 1242.
- [28] Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 988.
- [29] Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680.
- [30] Keene, M.T.J., Denoyel, R., Llewellyn, P.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 2203.
- [31] Meretei, E., Halász, J., Méhn, D., Kónya, Z., Korányi, T.I., Nagy, J.B., Kiricsi, I., *J. Mol. Struct.*, **2003**, 651, 323.
- [32] Meretei, E., Méhn, D., Halász, J., Kónya, Z., Korányi, T.I., Nagy, J.B., Kiricsi, I., *Sol. St. Phen.*, **2003**, 90-91, 79.
- [33] Kiricsi, I., Fudala, A., Kónya, Z., Hernádi, K., Lentz, P., Nagy, J. B., *Applied Catal. A: Gen.*, **2000**, 203(1), L1.
- [34] Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, 72, 1525.
- [35] Beck, J. S., Vartuli, C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C.T., Schmitt, K. D., Chu, C. T.-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- [36] Chen, C.Y., Burkett, S.L., Li, H.-X., Davis, M.E., *Microporous Mater.*, **1993**, 2, 27.
- [37] Koyano, K.A., Tatsumi, T., *Chem. Commun.*, **1996**, 145.
- [38] Huo, Q., Margolese, D.I., Stucky, G.D., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147.
- [39] Echchahed, B., Morin M., Blais, S., Badiei, A.R., Berhault, G., Bonneviot, L., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 44-45, 53.
- [40] Tolbert, S.H., Schaffer, T.E., Feng, J., Hansma, P.K., Stucky, G.D., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1962.

-
- [41] Huo, Q., Zhao, D., Feng, J., Weston, K., Burratto, S.K., Stucky, G.D., Schacht, S., Schüth F., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 974.
- [42] Schacht, S., Huo, Q., Voigt-Martin, I.G., Stucky, G.D., Schüth, F., *Science*, **1996**, 273, 768.
- [43] Huo, Q., Feng, J., Schüth, F., Stucky, G.D., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 14.
- [44] Grün, M., Lauer, I., Unger, K.K., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 254.
- [45] Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- [46] Unger, K.K., Kumar, D., Grün, M., Büchel, G., Lüdtkke, S., Adam, Th., Schumacher, K., Renker, S., *Journal of Chromatography A*, **2000**, 892, 47.
- [47] Yano, K., Fukushima, Y., *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2577.
- [48] Nooney, R.I., Thirunavukkarasu, Dh., Chen, Y., Josephs, R., Ostafin, A.E., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4721.
- [49] Pauwels, B., Tendeloo, G., Thoelen, C., Rhijn, W., Jacobs, P. A., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1317.
- [50]. Lebedev, O. I , Tendeloo, G., Collart, O., Cool, P., Vansant, E. F., *Solid State Sciences*, **2004**, 6(5), 489.
- [51] Corma, A., Kumar, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 201
- [52] Corma, A., Martinez, A., Martinez-Soria, V., Monton, J.B., *J. Catal.*, **1995**, 153, 25.
- [53] Armengol, E., Corma, A., Garcia, H., Primo, J., *Applied Catal. A: Gen.*, **1997**, 149, 411.
- [54] Trong On, D., Desplantier-Giscard, D., Danumah, C., Kaliguine, S., *Applied Catal. A: Gen.*, **2003**, 253 (2), 545.
- [55] Yuan, Z.Y., Liu, S.Q., Chen, T.H., Wang, J.Z., Li, H.X. *Chem. Comm.*, **1995**, 973.
- [56] Zhang, L., Papaefthymiou, G.C., Ying, J.Y., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 7414.
- [57] Bourlinos, A.B., Simopoulos, A., Boukos, N., Petridis, D., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 7432.
- [58] Zhang, Q., Wang, Y., Itsuki, S., Shishido, T., Takehira, K., *Chemistry Letters*, **2001**, 946.
- [59] Bourlinos, A.B., Karakassides, M.A., Petridis, D., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 4375.
- [60] Selvam, P., Dapurkar, S. E., Badamali, S. K., Murugasan, M., Kuwano, H., *Catalysis Today*, **2001**, 68, 69.
- [61] Yang, R. T., Pinnavaia, T. J., Li W., Zhang, W., *J. Catal.*, **1997**, 172, 488.

-
- [62] Wingen, A., Anastasievič, N., Hollnagel, A., Werner, D., Schüth, F., *J. Catal.*, **2000**, 193, 248.
- [63] Köhn, R., Paneva, D., Dimitrov, M., Tsoncheva, T., Mitov, I., Minchev, C., Fröba, M., *Miopor. Mesopor. Materials*, **2003**, 63, 125.
- [64] Stockenhuber, M., Hudson, M.J., Joyner, R.W., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 3370.
- [65] He, N. Y., Bao, L.S., Xu, Q.H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 105, 85.
- [66] Echchahed, B., Badiei, A.R., Béland, F., Bonneviot, L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 559.
- [67] Badamali, S.K., Vinodhkumar, R., Sundararajan, U., Selvam, P., *Recent Trends in Catalysis*, **1999**, 545.
- [68] Samanta, S., Giri, S., Sastry, P.U., Mal, N.K., Manna, A., Bhaumik, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 3012.
- [69] Kuang, Y., He, N.Y., Wang, J., Xiao, P., Yuan, Ch., Lu, Z., *Colloid and Surf. A*, **2001**, 179, 177.
- [70] Stockenhuber, M., Joyner, R. W., Dixon, J. M., Hudson, M. J., Grubert G., *Miopor. Mesopor. Materials*, **2001**, 44-45, 367.
- [71] Tuel, A., Arcon, I., Millet, M.M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 3501.
- [72] Tkatchenko, O.P., Klementiev, K. V, Löffler, E., Ritzkopf, I., Schüth, F., Bandyopadhyay, M., Grabowski, S., Gies, H., Hagen, V., Muhler, M., Lianhai, Lu, Fischer R. A., Grünert W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 4325-4334.
- [73] Norena-Franco, L., Hernandez-Perez, I., Aguilar-Pliego, J., Maubert-Franco, A. *Catal. Today*, **2002**, 75, 189.
- [74] Nieminen, V., Kumar, N., Datka, J., Päivärinta, J., Hotokka, M., Laine, E., Salmi, T., Murzin, D. Yu., *Miopor. Mesopor. Materials*, **2003**, 60, 159.
- [75] Kumar, N., Nieminen, V., Lindfors, L. E., Salmi, T., Murzin, D., Yu. H., Laine E., Heikkilä T., *Catal. Letters*, **2002**, 78, 105.
- [76] Hadjiivanov, K., Tsoncheva, T., Dimitrov, M., Minchev, C., Knözinger, H., *Applied Catal. A: Gen.*, **2003**, 241 (2), 331.
- [77] Tsoncheva, T., Venkov, Tz., Dimitrov, M., Minchev, C., Hadjiivanov, K., *Applied Catal. A: Gen.*, **2003**, 241(1-2), 331.
- [78] Hartman, M., Racuouchot, S., Bischof, Ch., *Miopor. Mesopor. Materials*, **1999**, 27, 309.

-
- [79] Velu, S., Wang, L., Okazaki, M., Suzuki, K., Tomura, S., *Micropor. Mesopor. Materials*, **2002**, 54, 113.
- [80] Khodakov, A., Griboval-Constant, A., Bechara, R., Villain, F., *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 9805.
- [81] Panpranot, J., Kaewkun, S., Prasertdam, P., Goodwin, J.J., *Catal. Lett.*, **2003**, 91, 95.
- [82] Parvulescu, V., Su, B.L., *Catal Today*, **2001**, 69, 315.
- [83] Jentys, A., Pham, N.H., Vinek, H., Englisch, M., Lercher J.A., *Catal Today*, **1998**, 39, 311.
- [84] Gurvitsch, L., *J. Phys. Chem. Soc. Russ.*, **1915**, 47, 805.
- [85] Gregg, S. J., Sing, K. S. W., *Adsorption, surface Area and Porosity*, **1982**, Academic Press: London.
- [86] Franke, O., Schulz-Ekloff, G., Rathousky, J., Starek, J., Zukal, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 724.
- [87] Karge, H.G., Niessen, W., *Catal. Today*, **1991**, 8, 451.
- [88] Burns, R.G., *Hyperfine Interaction*, **1994**, 91, 739.
- [89] Lin, H.-P., Wong, S.-T., Mou, Ch.-Y., Tang, Ch.-Y., *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 8967.
- [90] Ziolk, M., Nowak, I., Kilos, B., Sobcak, I., Decyk, P., Trejda, M., Volta, J.C., *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65, 571.
- [91] Vinu, A., Nandhini, k.U., Murugesan, V., Böhlmann, W., Umamaheswari, V., Pöpl, A., Hartmann, M., **2003**, *Applied. Catal. A*.
- [92] Wong, S.T., Lin, H.P., Mou, C.Y., **2000**, *Appl. Catal A*, 198, 103.
- [93] Jentys, A., Pham, N.H., Vinek, H., **1996**, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.*, 92, 3287.
- [94] He, N.-Y., Yang, Ch., Lu, Z.-H., **2002**, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 141, 459.
- [95] Kosslik, H., Lischke, G., Walther, G., Storek, W., Martin, A., Fricke, R., **1997**, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 9, 13.
- [96] Pál-Borbély, G., Beyer, H. K., Radics, L., Sándor, P., Karge, H. K., **1989**, *Zeolites*, 9, 428.
- [97] Stockenhuber, M., Joyner, R.W., Dixon, J. M., Hudson, M.J., Grubert, G., **2001**, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 367.
- [98] Beyer, H. K., Mihályi, R. M., Minchev, Ch., Neinska, Y., Kanazirev, V., **1996**, *Microporous Materials*, 7(6), 333.
- [99] Jacobs, P.A., **1986**, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 29, 357.

-
- [100] Sárkány, J., **1997**, *Journal of Molecular Structure*, 410-411, 137.
- [101] Hadiivanov, K.I., Vaysilov, G.N., **2002**, *Adv. Catal.*, 47, 307.
- [102] Zecchina, A., Scarano, D., Spoto, G., Bordiga, S., Lamberti, C., Belluss, G., **1998**, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117, 343.
- [103] Khodakov, A. Y., Bechara, R., Griboval-Constant, A., **2003**, *Applied Catal. A*, 254, 273.
- [104] Panpranot, J., Goodwin, J. G., Sayari, A., **2002**, *Catalysis Today*, 77, 269.
- [105] Backman, L.B., Rautianien, A., Krause, A.O.I., Lindblad, M., **1998**, *Cat. Today*, 43, 11.
- [106] Kogelbauer, A., Wbber, J. C., Goodwin, J.G., **1995**, *Catal Lett.*, 34, 259.
- [107] Zhang, Y., Wei, D., Hammache, s., Goodwin, J. G., **1999**, *J. Catal.*, 188, 281.
- [108] Hilmen, A.M., Schanke, D., Holmen, A., **1996**, *Catal. Lett.*, 38, 143.
- [109] Van der Kraan, A. M., **1988**, *Hyperfine Interaction*, 40, 211.
- [110] Zhang, L., Papaefthymiu, G. C., Ying, J.Y., **2001**, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 7414.
- [111] Uytterhoeven, J. B., Schoonheydt, R., Liengme, B. V., Hall, K., **1969**, *J. Catal.* 13, 425.
- [112] Behrens, P., **1993**, *Advanced Materials*, 5, 127.
- [113] Davis, M.E., **1993**, *Nature*, 364, 391.
- [114] Bonneviot, L., Béland, F., Danumah, C., Giasson, S., Kaliaguine, S., **1998**, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117,
- [115] Clark, J.H., Kybatt, A.P., Macquarrie, D. J., Barlow, S.J., Landon, P.J., **1989**, *J. Chem Soc. Chem. Comm.*, 1353.
- [116] Arata, K., Yabe, K., Oyoshima, I., **1976**, *J. Catal.*, 44, 385.
- [117] Cseri, T., Békássy, S., Figueras, S., Rizner, S., **1995**, *J. Mol. Catal A. Chem.*, 98, 101.
- [118] Choudhary, T V. R., Jana, S. K., Mamman, A. S., *Micro-, Mesopor. Mat.* **2002**, 56, 65.
- [119] He, N., Bao, Sh., Xu, Q., **1998**, *Applied Catal. A*, 169, 29.
- [120] Bachari, K., Millet, J.M.M., Benaichouba, B., Cherifi, O. Figueras, F., **2004**, *J. Catal.*, 221, 55.
- [121] Cativiela, C., Fraile, J.M., Garcia, J.I., Mayoral, J.A., Figueras, F., de Menorval, L.C., Alonso, P.J., **1992**, *J. Mol. Catal.*, 137, 394.
- [122] Choudary, V.R., Jana, S.K., **2001**, *Journal of Catalysis*, 201, 225.

-
- [123] Margitfalvi, J.L., Borbáth, I., Hegedűs, M., Szegedi, Á., Lázár, K., Göbölös, S., Kristyán, S., **2002**, *Catalysis Today*, 73(3-4), 343.
- [124] Margitfalvi, J.L., Borbáth, I., Lázár, K., Tífirs, E., Szegedi, Á., Hegedűs, M., Göbölös, S., **2001**, *Journal of Catalysis*, 203(1), 94.
- [125] Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., Delmon, B., **1993**, *J. Catal.* 144, 175.
- [126] Jansson, J., **2000**, *J. Catal.*, 194(1), 55.
- [127] Uddin, M. A., Komatsu, T., Yashima, T., **1993**, *Microporous Materials*, 1, 201.
- [128] Jung, H., Thomson, W. J., **1991**, *Journal of Catalysis*, 128(1), 218
- [129] Li, P., Miser, D.E., Rabiei, Sh., Yadav, R.T., Hajaligol, M.R., **2003**, *Appl. Catal B: Environmental*, 43, 151.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönetet szeretnék mondani témavezetőimnek, Pálné Dr. Borbély Gabriellának a minták szintézisében és jellemzésében nyújtott segítségével, a sok elméleti és gyakorlati útmutatásért, és Dr. Kiricsi Imrének a jó ötletekért és az ösztönzésért, amivel önbizalmat adott munkám elvégzéséhez.

Szeretném továbbá megköszönni Dr. Valyon Józsefnek és Dr. Kalló Dénesnek értekezésem alapos lektorálását, hasznos észrevételeiket, tanácsaikat.

Köszönettel tartozom minden szerzőtársamnak és együttműködő partneremnek, akik segítsége nélkül nem tudtam volna ilyen sokféle módszerrel jellemezni anyagaimat. Dr. Lázár Károlynak a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatokért, Dr. Margitfalvi Józsefnek és Hegedűs Mihálynak valamint Solymár Editnek a katalitikus vizsgálatokért, Dr. Kiricsi Imrének és Dr. Kónya Zoltánnak az elektronmikroszkópos és felületi vizsgálatokért.

Szeretném megköszönni a Mikro- és Mezopórusos Osztály minden dolgozójának, de elsősorban korábbi tudományos osztályvezetőmnek Dr. Beyer Hermannak, valamint Dr. Rosenbergerné Mihályi Magdolnának és Mezei Katalinnak segítségüket, munkájukat.

Végül szeretnék köszönetet mondani családomnak, szüleimnek, férjemnek, gyermekeimnek, hogy hosszú évek óta kitartóan támogattak, hogy munkámat eredményesen végezhessem.